

مبادئ كيمياء الكم



أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

دار النشر للجامعات

مبادئ

كيمياء الكم

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهـــداء

إلى روح أبى وأمى.....

إلى زوجتى وأولادى .....

إلى أحفادى .....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د محمد مجدي واصل

مبادئ

كيمياء الكم

بطاقة فهرسة
فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية
إدارة الشئون الفنية

واصل، محمد مجدي
مبادئ كيمياء الكم / أ.د. محمد مجدي واصل – ط١– القاهرة: دار النشر للجامعات، ٢٠٠٨.
٢٠٨ص ، ٢٤ سم
تدمك ٨ ٢٥٠ ٣١٦ ٩٧٧
١ - الكيمياء الكمية
أ- العنوان
٥٤١,٢٨

النـاشـــــــــر: دار النشر للجامعات

رقـــم الإيــداع: ٢٠٠٨/١٦٣٤

الترقـيم الــدولي: I.S.B.N: 977 – 316 – 250 – 8

الكــــــــــــود: ٢/٢٠٧

دار النشر للجامعات
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
ت: ٢٦٣٤٧٩٧٦ - ٢٦٣٢١٧٥٣ ف: ٢٦٤٤٠٠٩٤
E-mail: darannshr@link.net

المقدمـــــة

إن أول معطيات حضارة الأمم أن تقرأ وتفكر وتـــدرس بلغتهـــا الأم . ولقد شهدت الحقبة الأخيرة من هذا القرن مجادلات لبعث اللغـــة العربية كلغة علمية من جديد . وبدأت تشكل ظاهرة مرتبطة أساساً بعمق تمسك العرب والمسلمين بلغتهم ، وارتباط هذه الظاهرة الواضح بالرغبة الملحة بضرورة دخول القرن الحادي والعشرين كأمة مساهمة ومشاركة في الحضارة الإنسانية وليست أمـــة متفرجـــة ومـــستهلكة فقـــط لهـــذه الحضارة.

ولقد كانت الظواهر العلمية في القرن التاسع عشر يمكن شرحها باستخدام قوانين نيوتن للحركة والقوانين الفيزيائية . هذه القوانين اتفـــق على تسميتها بقوانين الميكانيكا الكلاسيكية ، وأمكن تطبيق هذه القوانين على الأجسام الكبيرة نسبياً . ثم ظهرت بعد ذلك أسس وقوانين الديناميكا الحرارية وأمكن شرح الخواص العامة للمواد . ثم بعد اكتشاف الذرات والجزيئات ومكوناتها من بروتونات وإلكترونات وخلافه أصبح إلزامـــاً على العلماء دراسة ديناميكية الظواهر العلمية وفق مفهـــوم الجـــسيمات متناهية الصغر .

وثم تطبيق قوانين الميكانيكا الكلاسيكية لشرح بعض الظـــواهر العلمية المرتبطة بحركة الذرات والجزيئات ولكن هذه النظرية عجـــزت عن تعليل وشرح سلوك الأجسام المتناهية في الصغر .

ثم جاء بعد ذلك ماكس بلانك ١٩٠٠ م وهيزنبرج وشرودنجر كل على حدة تمكن من وضع اللمسات الأخيرة لهذه النظرية التي سميت نظرية ميكانيكا الكم ، ويجب أن نوضح هنا أن هذه النظرية أكثر أساساً وأوسع تطبيقاً . فالسائد أن نظرية الكم تطبق فقط في حالة الأجسام متناهية الصغر مثل الذرات وما تحتها . ولكن هذا غير صحيح . فإن نظرية ميكانيكا الكم هي الأساس الذي يمكن تطبيقه على الأجسام متناهية الصغر وأيضاً على الأجسام الكبيرة . حيث إن الميكانيكا الكلاسيكية هي حالة خاصة من النظرية العامة " ميكانيكا الكم ".

وكيمياء الكم هو ذلك الفرع من الكيمياء المهتم أساساً بتطبيق ميكانيكا الكم فى شتى مجالات الكيمياء . والهدف الأساسي لكيمياء الكم هو بيان وتفسير لماذا يحدث التغير الكيميائي . وأصبح اعتماد جميع فروع الكيمياء على ميكانيكا الكم أساسياً وضرورياً لشرح وفهم نتائج التجارب العلمية المختلفة وأيضاً لاستئناف ما إذا كان التغير الكيميائي يمكن حدوثه أم لا . وباختصار أصبحت الكيمياء تتكلم لغة جديدة تماماً تعتمد أساساً على مفردات هذه النظرية الجديدة ميكانيكا الكم .

ولقد مَنَّ الله علينا بتأليف هذا الكتاب لنقدم لطلابنا ولزملائنا الأساتذة مرجعاً بلغتنا العربية في هذا المجال الحيوي والمهم في العلوم . ولقد راعينا عند تأليفنا لهذا الكتاب الخلفية العلمية للطالب وعدم إلمامه التام بالتفاصيل الرياضية التي تمثل الإطار العام لنظرية الكم . ولذلك فقد قدمنا العمليات الرياضية بصورة مفصلة وأجرينا جميع الإثباتات الرياضية كاملة مع شرح توضيحي لكل خطوة .

وقد قدمنا هذا الكتاب في تسعة أبواب وهـــي : " مقدمـــة فـــي كيميـــاء الكـــم - مبادئ رياضيـــة في كيميـــاء الكـم - الصياغــة العامـــة لميكانيــكا الكــم - المهتز التوافقي في كيمياء الكــــم - ذرة الهيدروجين والعزم الزاوي في كيمياء الكم - الطـــرق التقريبيـــة فـــي ميكانيــكا الكــم - طرق المدار الجزيئي في كيمياء الكـــم - نظريــــة أوربيتال هيكل الجزيئي في كيمياء الكــم - أمثلـــة محلولـــة وأسئلـــة عامـــة " .

وإذ نقدم هذا المجهود المتواضع " مقدمة في كيمياء الكم " إلـــي المكتبة العربية ، نأمل أن نكون قد وفقنا في تقديم مرجع في كيمياء الكم يثري المعرفة ويكون لبنة من لبنات ترسيخ استخدام اللغة العربية فـــي جميع المعارف والعلوم والله نسأل أن يوفقنا لما فيه الخيــر والـــصلاح والحمد لله رب العالمين .

والله ولي التوفيق .

أ.د. محمد مجدي واصل

البـــــاب الأول

مقدمة في كيميـــاء الكـــــم

أولاً – المقدمـــة :

كان الاعتقاد السائد عند بعض الفيزيائيين في القرن التاسع عشر بأن التركيب النظري للفيزياء الكلاسيكية والفيزياء الكلاسيكية هي العلم الذي نما قبل ١٩٠٠ ويتضمن ميكانيكا نيوتن الكلاســيكية ونظريـــة ماكــسويل فـــي الكهربائية والمغناطيسية والأشعة الكهرومغناطيسية والــديناميكا الحراريـــة ونظرية الحركية للغازات .

ثم بعد ذلك أصبح العلم متكاملاً وبمقــدوره إعطـــاء التفــسير عـــن الظواهر الملحوظة ولكن في الربع الأخير من ذلك القرن ، ظهــرت نتـــائج عملية لم تتمكن نظريات الفيزياء الكلاسيكية من تفسيرها .

وهذه النتائج العملية كانت تتعلق بظواهر ذرية وجزيئية وقــد حــدا هذا الأمر آنذاك الباحثين إلى صــياغة نظريـــة جديــدة بإمكانهـــا إعطـــاء تفسير مقبول منسجم مع النتائج العملية . هــذه النظريـــة تــسمى بنظريـــة الكم **Quantum theory** .

ثانيًا – إخفاقات الفيزياء الكلاسيكية :

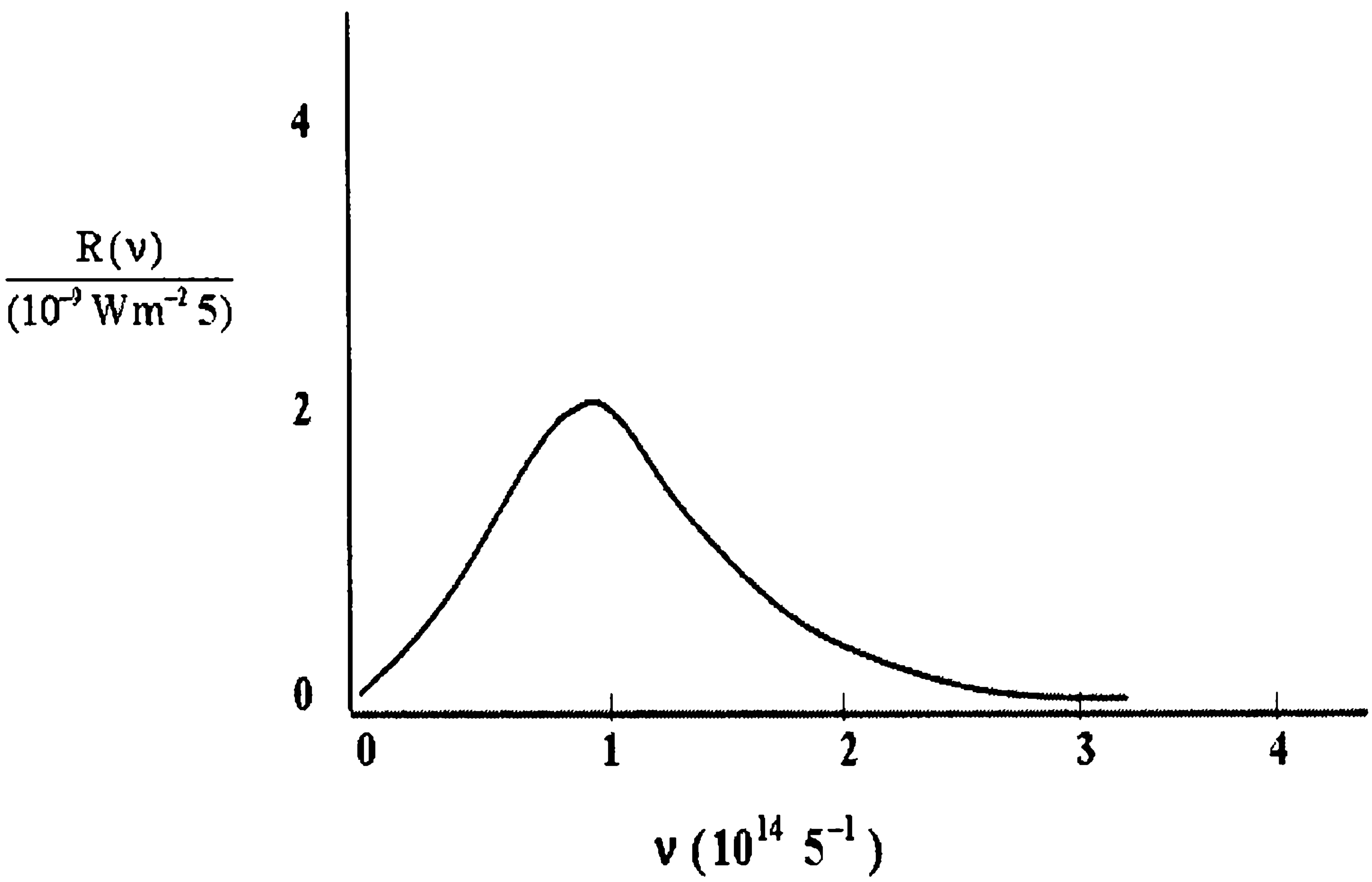
أخفقت الفيزياء الكلاسيكية في تفسير المــسائل المتعلقـــة بـــالظواهر الذرية والجزيئية وهي تتضمن :

(أ) إشعاع الجسم الأسود :

إن الجـــسم الأســـود هـــو الجـــسم أو المـــادة التـــي تمـــتص جميع الأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة عليه . وأحـــسن نمـــوذج تقريبـــي

للجسم الأسود هو مجوف كروي ذو ثقب صغير جدًا يسمح بدخول الأشعة .

إن أية أشعة تدخل هذا الثقب سيتم حجزها في داخل المجوف وبالتالي امتصاصها والشكل التالي يوضح التوزيع الطاقي في الجسم الأسود عند درجة حرارة **1500K** .



التوزيع الترددي لأشعة الجسم الأسود عند درجة حرارة 4000 k

إن المحاولات النظرية لاستنباط هذا السلوك ثانية كانت من قبل ألفين عام **1896** ورايلي عام **1900** ولم يحالفهما النجاح . حيث تمكن قين من اشتقاق معادلة ملائمة للنتائج عند الأطوال الموجية القصيرة في حين تمكن رايلي من الحصول على معادلة مناسبة عند الأطوال الموجية الكبيرة .

وإن عدم وجود علاقة رياضية تلائم جميع الأطوال دفعت ماكس بلانك وذلك عام **1900** إلى اقتراح فرضية جديدة مفادها أن ذرات أو جزيئات الجسم الأسود يمكنها بعث أو امتصاص طاقة كهرومغناطيسية ذات تردد v بمقادير معينة أو كميات والمقدار هنا هو hv سمي بثابت بلانك فقط .

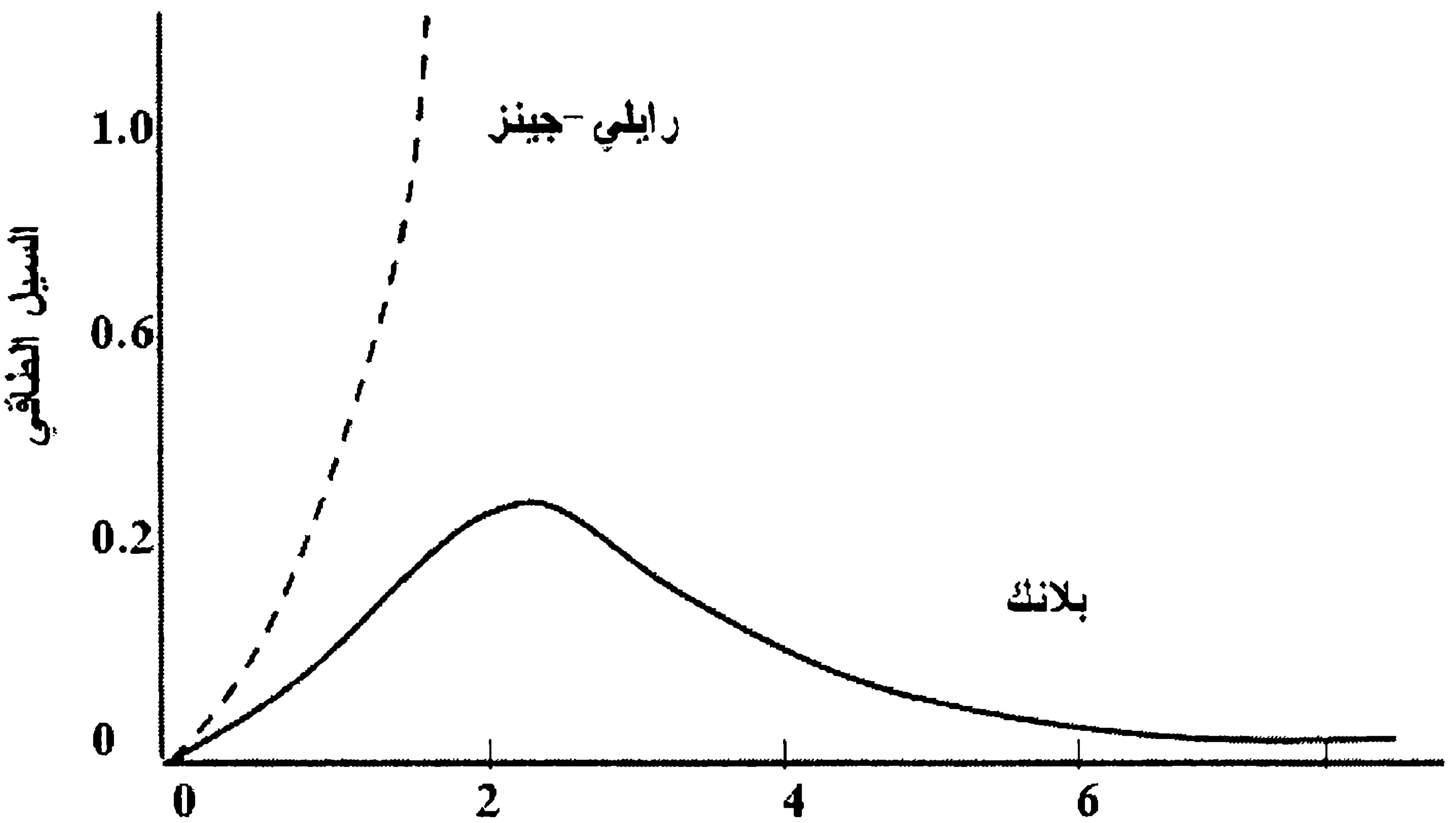
في حين وفقاً للفيزياء الكلاسيكية يفقد أو يكتسب النظام أية مقدار من الطاقة دون تحديد .

وإذا رمزنا ΔE لتغير الطاقي في ذرة الجسم الأسود نتيجة لانبعاث أشعة كهرومغناطيسية ذات التردد v عندئذ يكون $\Delta E = hv$ وتسمى ΔE أيضاً بطاقة الكم **energy of quantum** أما ثابت بلانك h فيساوي 6.626×10^{-34} J s . وباستخدام هذه الفرضية- أي فرضية بلانك- استطاع وضع تعبير رياضي للتوزيع الطاقي في الجسم الأسود .

$$R(v)=\frac{2\pi h v^3}{c^2}\,(e^{hv/kT}-1)^{-1} \qquad \ldots (1)$$

حيث $R (v)$ هي دالة تمثل التوزيع الترددي لأشعة الجسم الأسود المنبعثة أما k فهو ثابت بولتزمان و c هي سرعة الضوء .

هذه العلاقة تسمى بقانون بلانك وهي تعطي نتيجة منسجمة بصورة جيدة مع التوزيع الطيفي الملحوظ لأشعة الجسم الأسود . والشكل التالي يبين ملاءمة محاولة بلانك النظرية مع النتيجة العملية المبينة في الشكل السابق بعكس محاولة رايلي .



قوانين الأشعة لجسم أسود عند درجة حرارة 4000 k

(ب) التأثير الكهروضوئي :

إن أول شخص أدرك قيمة فكــرة بلانــك هــو ألبــرت أينــشتاين الـــذي اســـتخدم مفهـــوم الـــتكمم الطـــاقي **energy of quantization** للأشـــعة الكهرومغناطيـــسية لتفـــسير النتـــائج العمليـــة فـــي ظـــاهرة التأثير الكهروضوئي .

والتأثير الكهروضوئي يحدث عند تــسلط أشــعة كهرومغناطيــسية -أي ضوء- على سطح معــدن مؤديــة إلــى انبعــاث إلكترونــات مــن المعدن فالإلكترونات تمتص طاقـــة مـــن الـــضوء وبـــذلك تكتـــسب طاقـــة كافية لمغادرة المعدن .

وقد بينت نتائج لينارد **Lenard** العملية بأن :

أولاً- الإلكترونات تنبعث فقط عندما يكون تردد الضوء الـــساقط يتجـــاوز حدًا أدني من التـــردد v_o بتـــردد العتبـــة **Threshold frequency**

وإن قيمة v_0 تختلف من معدن لآخر وهي تقع ضمن المنطقة فوق البنفسجية لمعظم المعادن.

ثانيًا – زيادة شدة الضوء الساقط سيزيد من عدد الإلكترونات المنبعثة ولكنها لا تؤثر في الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة .

ثالثًا – زيادة تردد الضوء الساقط سيزيد الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة، كما أن ملاحظات لينارد على التأثير الكهروضوئي لا يمكن فهمها باستخدام الصورة الكلاسيكية للضوء التي تعتبره على أساس أنه موجة **wave** .

ووجد أن الطاقة في موجة تتناسب مع شدتها **intensity** ولا تعتمد على ترددها وبذا نتوقع ازدياد الطاقة الحركية للإلكترونات المنبعثة كلما زادت شدة الضوء ولا تعتمد على تردد الضوء .

وإضافة إلى ذلك فالصورة الموجية للضوء تتوقع حدوث التأثير الكهروضوئي عند أي تردد بشرط أن يكون الضوء الساقط بدرجة كافية من الشدة وقد اقترح أينشتاين إلى جانب كون الضوء يمتلك خواصا موجية فإنه أيضًا يمكن أن يؤخذ على أساس أنه متكون من كيانات جسيمية أي كمات **quanta** .

وكل كم من الضوء له طاقة **hv** ، هذه الكيانات تدعى فوتونات **photons** ، وإن الطاقة في الضوء هي مجموع طاقات الفوتونات المنفردة وبذا فهي مكماة **quantized** .

ويحدث التأثير الكهروضوئي عندما يرتطم فوتون لاكترون في المعدن . هذا الفوتون سيختفي وإن طاقته **hv** ستنتقل إلى الإلكترون . بحيث

إن جزءا من هذه الطاقة تمتصها الإلكترونات لاستخدامها في التخلص من القوى التي تربطه بالمعدن .

والطاقة الإضافية المتبقية تظهر بشكل طاقة حركية يحملها الإلكترون المنبعث . وحسب قانون حفظ الطاقة عندئذ نكتب :

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} mv^2 \qquad \dots (2)$$

حيث Ø هي دالة الشغل **work function** وهي أقل طاقة يحتاجها الإلكترون للتخلص من المعدن أما $\frac{1}{2} mv^2$ فهي الطاقة الحركية للإلكترون الطليق . وإذا كانت $h\nu < Ø$ أي أن الفوتون له طاقة غير كافية في السماح للإلكترون في مغادرة المعدن ومن ثم لا يحدث التأثير الكهروضوئي .

إن أقل تردد ν_0 الذي تحدث عنده هذه الظاهرة يعطى بالعلاقة $Ø = h\nu_0$ وإن قيمة Ø تختلف من معدن لآخر وتكونَ أقلها بالنسبة للمعادن القلوية .

(ج) الخطوط الطيفية للذرات :

عندما نضع غاز الهيدروجين في أنبوبة تحت ضغط مخلخل وتخضعه لتفريغ عالي الفولتية فسوف ينبعث ضوء وعند مروره خلال منشور فسوف يتجزأ إلى سلسلة من الخطوط الطيفية كل منها مرتبط بطول موجي أو تردد مختلف .

ولم تتمكن النظرية الكلاسيكية من إعطاء قيم مضبوطة لترددات الخطوط الطيفية أو حتى قيم قريبة منها .

وخلال الفترة من **1885** إلى **1910** توصل بالمر **Balmer** وريد بيرج **Rydberg** وآخرون إلى إيجاد علاقة تجريبية تعطي الترددات المضبوطة لخطوط طيف الهيدروجين .

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2}\right) \quad \dots (3)$$

حيث إن : $n_b = 1,2,3 \dots\dots n_a = 2,3,4 \dots\dots n_a > n_b$

وإن R هو ثابت ريدبيرج ويساوي $109.677\ cm^{-1}$.

ولم يوجد تفسير لهذه العلاقة التجريبية إلى أن جاء بوهر عام 1913 وبين أن انبعاث ترددات معينة من الضوء من ذرات الهيدروجين يشير إلى أن ذرة الهيدروجين موجودة فقط في حالات طاقية معينة . وبذا فقد افترض بوهر الفروض التالية :

١- إن طاقة الهيدروجين توجد بشكل كمات ، أي أن الذرة تتخذ طاقات منفصلة معينة فقط E_1 , E_2 , E_3 , ... وقد سمى بوهر هذه الحالات المسموحة ذات الطاقة الثابتة بالحالات المستقرة **stationary states** للذرة (ولا يقصد بهذا التعبير على أن الإلكترون يكون عند سكون في الحالة المستقرة) .

٢- لا تنبعث من الذرة في حالتها المستقرة أشعة كهرومغناطيسية .

٣- إذا حدث انتقال إلكترون من حالة مستقرة E_a إلى أخرى أقل طاقيًا E_b فإن تردد الضوء المنبعث ν يعطى حسب قانون حفظ الطاقة :

$$E_a - E_b = h\nu \quad \dots (4)$$

وبصورة مشابهة يحدث انتقال إلكترون من حالة طاقية واطئة إلى أخرى أعلى طاقيًا وذلك بامتصاص ضوء تردده معطى بالمعادلة (5 – 4)

والآن عند ربط معادلتي (3) و (4) نحصل على :

$$E_a + E_b = Rhc\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2}\right) \quad \dots (5)$$

وهذه المعادلة تشير بقوة إلى أن طاقات الحالات المستقرة لذرة الهيدروجين التي تعطي بـــ :

$$E = -Rhc / n^2 \qquad (n = 1,2,3, \ldots\ldots\ldots) \qquad \ldots (6)$$

٤- يتحرك الإلكترون في ذرة الهيدروجين في مدار دائري حول ويخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي وإن طاقة الإلكترون تساوي حاصل جمع طاقته الحركية وطاقة جهد التجاذب الكهروستاتيكي بين إلكترون – نواة.

ووفقاً للميكانيك الكلاسيكي تعتمد الطاقة على نصف قطر المدار ، وطالما أن الطاقة هي مكممة (أي موجودة بشكل مضاعفات لـ كم ثابت) لذا يوجد فقط مدارات معينة مسموحة وقد استخدم بوهر فرضية أخرى لاختيار المدارات المسموحة .

٥- إن المدارات المسموحة هي تلك التي يكون لها عزم الإلكترون الزاوي **mvr** مساويًا لـ $n\hbar$) حيث إن $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ وإن **m** .**v** هما كتلة وسرعة الإلكترون . أما **r** فهو نصف قطر المدار وإن $n = 1,2,3, \ldots$) .

ومع هذه الفرضيات تمكن بوهر من اشتقاق التعبير التالي لمستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \qquad \ldots (7)$$

حيث **e** شحنة البروتون . وعند مقارنة معادلتي (6) و (7) ينتج لنا :

$$R = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \qquad \ldots (8)$$

وعند التعويض عن قيم **c , h , e , m** فإننا سنحصل على قيمة ثابت ويدبيرج **R** منسجمة مع قيمته التجريبية (العملية) وهو دليل على أن بوهر قد أعطى مستويات طاقته مضبوطة لذرة الهيدروجين .

ثالثًا – فرضية دي بروجلي – De – Broglie hypothesis :

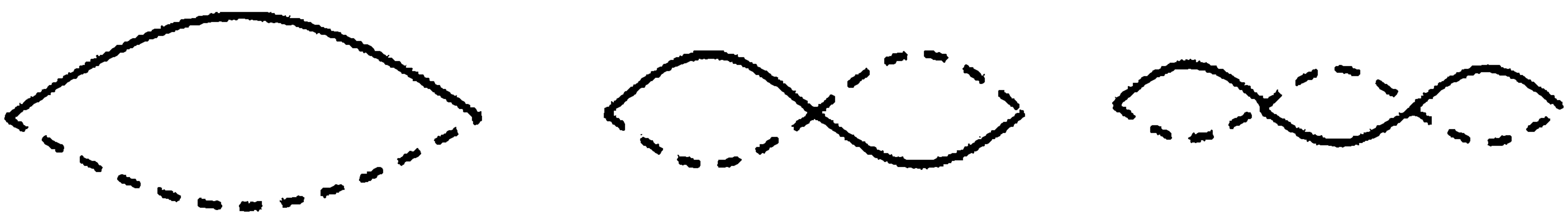
جرت محـــاولات لتطبيــق نظريـــة بــوهر علـــى ذرات تحتـــوي على أكثر من إلكترون واحد وكانـــت جميـــع المحـــاولات غيـــر ناجحـــة، وبدا الشعور بأن هناك خطأ جوهريًا فـــي نظريـــة بـــوهر والحقيقـــة بـــدأ التصور عند البعض بـــأن نجـــاح نظريـــة بـــوهر مـــع ذرة الهيـــدروجين كان محض مصادفة .

وقد كانت نقطة البداية باتجـــاه إيجـــاد الحلـــول لهـــذه الـــصعوبات وإعطاء صورة صحيحة عن سلوك الإلكترون في الذرات والجزيئات . ثـــم جـــاءت مـــن قبـــل الفيزيـــائي الفرنـــسي دي بروجلـــي فـــي عـــام **1923** وتبعه هايزنبرج وشرودنجر في عام **1926** .

حيث إن حقيقة كون الذرات أو الجزيئات المـــسخنة تبعـــث أشـــعة بترددات معينة فقط تبين أن طاقات الذرات والجزيئات هي مكممة ، وإن قيم طاقية معينة ستكون مسموحة .

إن التكمم الطاقي غير موجود في الميكانيكا الكلاسيكية وإن الجـــسم يمكنه أن يأخذ أي مقدار من الطاقة وإن دخول فكرة التكمم الطاقي في نظرية بوهر جاءت بالتأكيد اعتباطيًا ولم يعط بوهر أي سبب عن وجـــود مـــدارات وطاقات معينة فقط .

كما أن التكمم **Quantization** يحدث أيضًا في الحركـــة الموجيـــة **wave motiom** فمثلاً في حالة سلك مربوط بثبـــات مـــن نهايتـــه يمتلـــك هذا السلك نسقاً مكمي **quantized modes** من التذبـــذب كمـــا هـــو مبـــين في الشكل التالي :



نسق تذبذب سلك مربوط النهايتين

وكما هو الحال مع الضوء حيث تظهر سلوك موجي وجسيمي فقد اقترح دي بروجلي بأن المادة **matter** تمتلك أيضًا طبيعة مزدوجة فالإلكترون إضافة إلى ما يملكه من سلوك جسيمي فإنه أيضًا يظهر سلوكًا موجيًا . وهذا السلوك الموجي للإلكترون يعكس نفسه في المستويات الطاقية المكممة للإلكترونات في الذرات أو الجزيئات .

وفي حالة الفوتون : فإن طاقته **E** تساوي **hν** ووفقًا لنظرية أينشتاين النسبية فإن طاقة الفوتون تساوي mc^2 . حيث **c** سرعة الضوء و **m** هي الكتلة النسبية للفوتون .

ويمتلك الفوتون كتلة سكون مساوية للصفر ولكن الفوتونات تتحرك دائمًا بسرعة **c** في الفراغ ولن تكون في سكون . وبذا فعند سرعة **c** يمتلك الفوتون كتلة **m** غير صفرية . وعند مساواة التعبيرين أعلاه نحصل على :

$$Hν = mc^2 \qquad ... (9)$$

وبما أن $ν = \frac{c}{λ}$ حيث λ هو الطول الموجي للضوء ، عندئذ تصبح معادلة (9) بالشكل التالي : $\frac{hc}{λ} = mc^2$

أو :

$$λ = \frac{h}{mc} \quad \text{(للفوتون)} \qquad ... (10)$$

وبصورة مشابهة اقترح دي بروجلي أن جسيما ماديا كتلته m وسرعته v سيمتلك طولا موجيا λ معطى بالعلاقة التالية :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad \dots (11)$$

(حيث p هو ضغط الجسيم ، p = mv) .

ويكون طول موجي دي بروجلي لإلكترون يتحرك بسرعة 1.0×10^{8} cm / s هو :

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-27}\ \mathrm{erg.s}}{(9.1 \times 10^{-28}\ \mathrm{g})(1.0 \times 10^{8}\ \mathrm{cm/s})} = 7 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm} = 7A^{O}$$

وإن هذا الطول الموجي هو في حدود الأبعاد الجزيئية وهو الأمر الذي يعطي التأثيرات الموجية أهمية في الحركات الإلكترونية في الذرات والجزيئات .

ولكن في حالة جسيم مرئي macroscopic particle ذي كتلة 1.0 g وسرعة $1.0\mathrm{cm\ s^{-1}}$ نرى بعد استخدام معادلة (11) أن الطول الموجي الناتج يساوي 7×10^{-27} وهو صغير جدًا وهذا يشير إلى أن تأثيرات الكم تكون غير ملحوظة بالنسبة لحركة الأجسام الكبيرة .

وقد لاقت فرضية دي بروجلي تأكيدات عملية من قبل دافيسن Davison وجيرمر Germer اللذين لاحظا ظاهرة الحيود عند مرور الإلكترونات خلال صفيحة رقيقة معدنية .

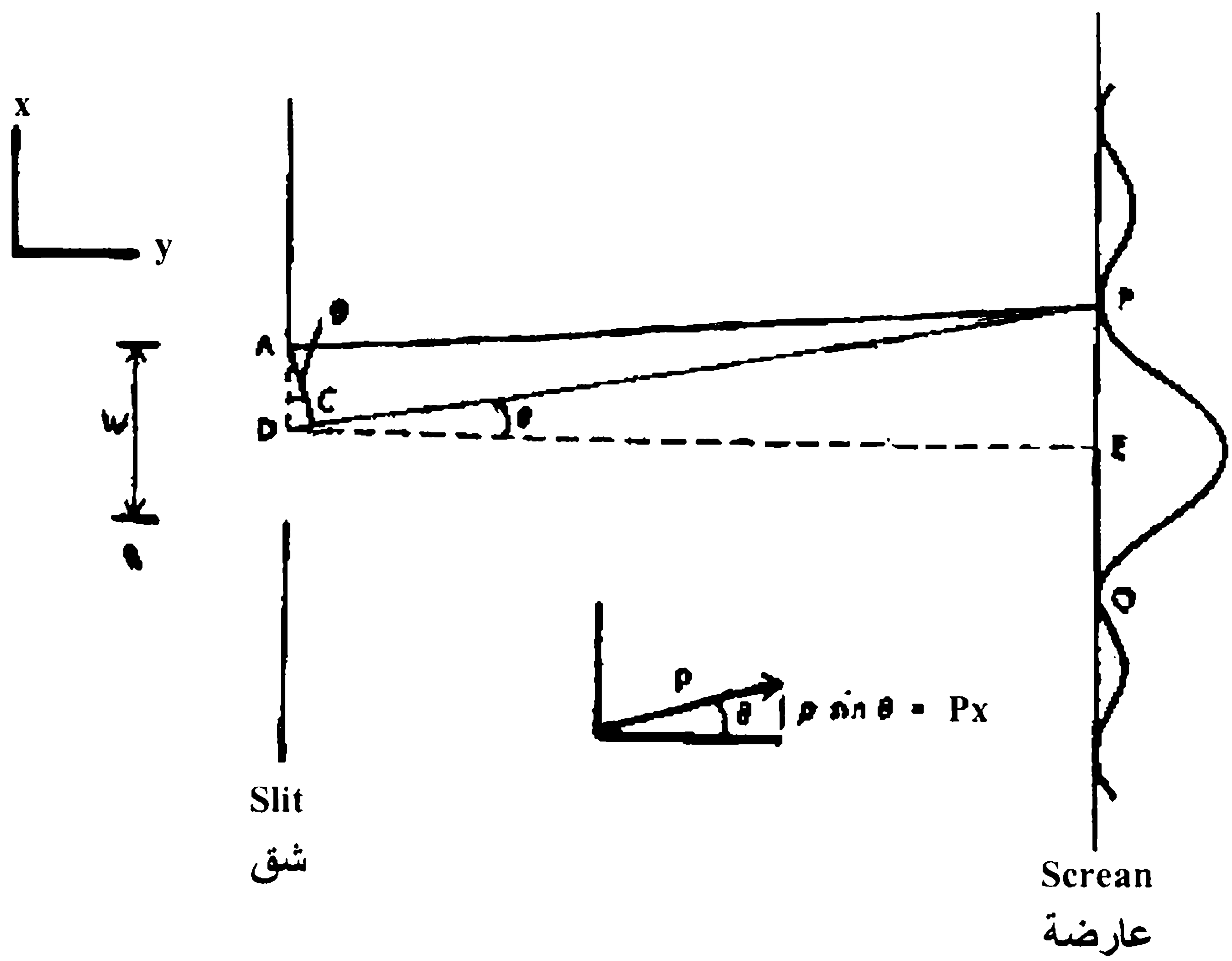
ظاهرة الحيود تؤكد السلوك الموجي للجسيم (الإلكترون) . وهكذا فعند ظروف عملية معينة يسلك الإلكترون سلوكًا شبيهًا بجسيم وعند ظروف عملية أخرى يسلك سلوكًا شبيهًا بموجة .

وعلى أية حالة فالإلكترون هو ليس جسيمًا ولا هو موجة . إنه بعض الشيء الذي لا يمكن وصفه بدلالة هيئة أو نموذج يمكن رؤيتها .

رابعًا – مبدأ اللادقة – The Uncertainty Principle :

إن الطبيعة المزدوجة أي الجسيمية والموجية للمادة والأشعة قد سلطت تحديدات معينة على المعلومات الممكن الحصول عليها عن النظام المجهري أو غير المرئي أي المايكروسكوبي **microscopic system** .

ولنأخذ جسميًا مايكروسكوبيا كالإلكترون مثلا يتحرك بالاتجاه **Y** ولنفترض أن قياسنا سيكون على المحور **x** للجسيم الذي سنجعله يمر خلال شق **Slit** ضيق ذي عرض **w** وبعد ذلك ندعه يسقط على عارضة فلوروسينية كما هو مبين في الشكل التالي :



الحيود عند الشق

وقبل البدء بالقياس أي قبل وصول الجسيم للشق يمتلك الجسيم سرعة v_x تساوي صفرًا . وبالتالي يكون ضغطه P_x مساويًا لصفر حيث $P_x = mv_x$ في الاتجاه . وبما أن الجسيم المايكروسكوبي له خواص شبيهة بالموجية لـذا نتوقع حيوده **Diffraction** عند الشق .

والمنحنى في الشكل السابق يوضح شدة الموجة عند عدة نقاط على العارضة حيث تظهر فيه نهايات عظمى **maxima** وأخرى دنيا **minima** وهي ناشئة من تداخلات بناءة وتداخلات هدامة بين الموجات القادمة من عدة أجزاء في الشق . والتداخل ينتج من تراكب موجتين مستقلتين خلال نفس المنطقة من الفراغ .

فإذا كانت الموجات متوافقة الطور **in phase** أي حدوث الذروات **crests** سوية فنتوقع حدوث تداخل بناء وظهور موجة قوية ولكن عندما تكون الموجات متفاوتة الطور **out of phase** (ذروات موجة تتطابق مع بطون **troughs** الموجة الثانية) فسيحدث تداخل هدام وإن شدة الموجة تتلاشي .

ووجد أن النهايات العظمى الأولى (Q , P) التي تظهر في منحنى الشكل السابق تقع عند مناطق على العارضة حيث الموجات الناشئة من طرفي الشق تنتقل بنصف طول موجي أكثر أو أقل من الموجات الناشئة من مركز الشق .

وبذلك فإن هذه الموجات الناشئة من طرف الشق ستكون بالضبط غير متوافقة الطور وستلغي بعضها البعض ولنركز الآن على النهاية الدنيا عند **p** في الشكل السابق ونكتب شرط الحيود لها كالآتي :

$$\overline{DP} - \overline{AP} = \frac{1}{2}\lambda = \overline{CD}$$

حيث C قد وضعت بحيث يكون $\overline{CD} = \overline{AP}$.

وبما أن المسافة بين الشق والعارضة هي أكبر بكثير من عرض الشق لذا فإن الزاوية APC تكون قريبة من صفر وإن كلا من الزاويتين PAC , ACP ستكون قريبة من 90^o وبالتالي فإن الزاوية ACD ستكون 90^o .

ونجد أن كلا من الزاويتين PDE , DAC تساوي 90^o مطروحًا منها زاوية ADC أي أن هاتين الزاويتين متساويتان لكل منهما بـ θ . أما sin θ فتساوي :

$$\sin\theta = \frac{\overline{DC}}{\overline{AD}} = \frac{\frac{1}{2}\lambda}{\frac{1}{2}w} = \frac{\lambda}{w} \qquad \dots (12)$$

حيث إن الزاوية θ التي عندها يحدث حيود النهاية الدنيا الأولى تعطي بـ $\sin\theta \frac{\lambda}{w}$ والآن نرجع إلى الجسيم المايكروسكوبي المار خلال الشق .

ونجد أن الحيود عند الشق يتسبب في تغيير اتجاه حركة الجسيم ، فالجسم الذي يحيد بزاوية θ ويسقط على العارضة عند P أو Q ستكون مركبة x الضغطة (P_x) مساوية P sin θ عند الشق (انظر الشكل السابق) .

أما P فهي ضغط الجسيم ويرجى تمييزها عن الرمز P نقطة النهاية الدنيا في المنحنى، ويتضح من منحنى هذا الشكل أيضًا بأن الحيود الأكثر احتمالاً للجسيم هو عند زاوية تقع بين θ + , θ – .

ولقد ذكرنا في البداية أن مركبة الضغط $P_{x=}$ قبل الحيـود أي قبـل دخولها الشق تساوي صفرًا . ولكن بعد الحيود لا نمتلك علمًا مؤكـدًا حـول قيمتها . وإن اللادقة في P_x عند الشق نرمز فيها ΔP_x تساوي :

$$\Delta P_x = P \sin\theta - (- P \sin\theta) = 2P \sin\theta \quad \text{معادلة} \quad \dots (13)$$

وعند التعويض عن $\sin \theta$ من معادلة (12) في معادلة (13) نحصل على :

$$\Delta P_x = 2P\lambda / w \quad \dots (14)$$

وباسـتخدام علاقـة دي بروجلـي (11) يمكننـا كتابـة معادلة (14) بالصيغة التالية :

$$\Delta P_X \frac{2h}{w} \quad \dots (15)$$

أما بالنسبة لحدية معلوماتنا أو اللادقة في موقع الجسيم على المحور x ونرمز بـ Δx فتعطى بواسطة عرض الشق w أي أن :

$$\Delta x = w \quad \dots (16)$$

وعندئذ نحصل على :

$$\Delta P_X \Delta_X = \frac{2h}{w} . w = 2h \quad \dots (17)$$

أي أن حاصل ضرب اللادقة لموقع وعزم الجسيم هو كمية محددة .

بالرغم من أننا قمنا بتحليل تجربة واحدة . إلا أنه لوحظ أن تحليـل تجارب عديدة أخرى تؤدي إلى نفس النتيجة وهي أن حاصل ضرب اللادقـة في P_x , x لجسيم هو مقارب لمقدار ثابت بلانك أو أكبر منه ، أي أن :

$$\Delta P_x \Delta x \geq h \quad \dots (18)$$

وهذا هو مبدأ اللادقة الذي اكتشفه هايزنبرج عام 1927 .

ويلاحظ أن الحجم الصغير لثابت بلانك يجعل استخدام مبدأ اللادقة للأجسام كبيرة مرئية **macroscopic particles** لا معنى له .

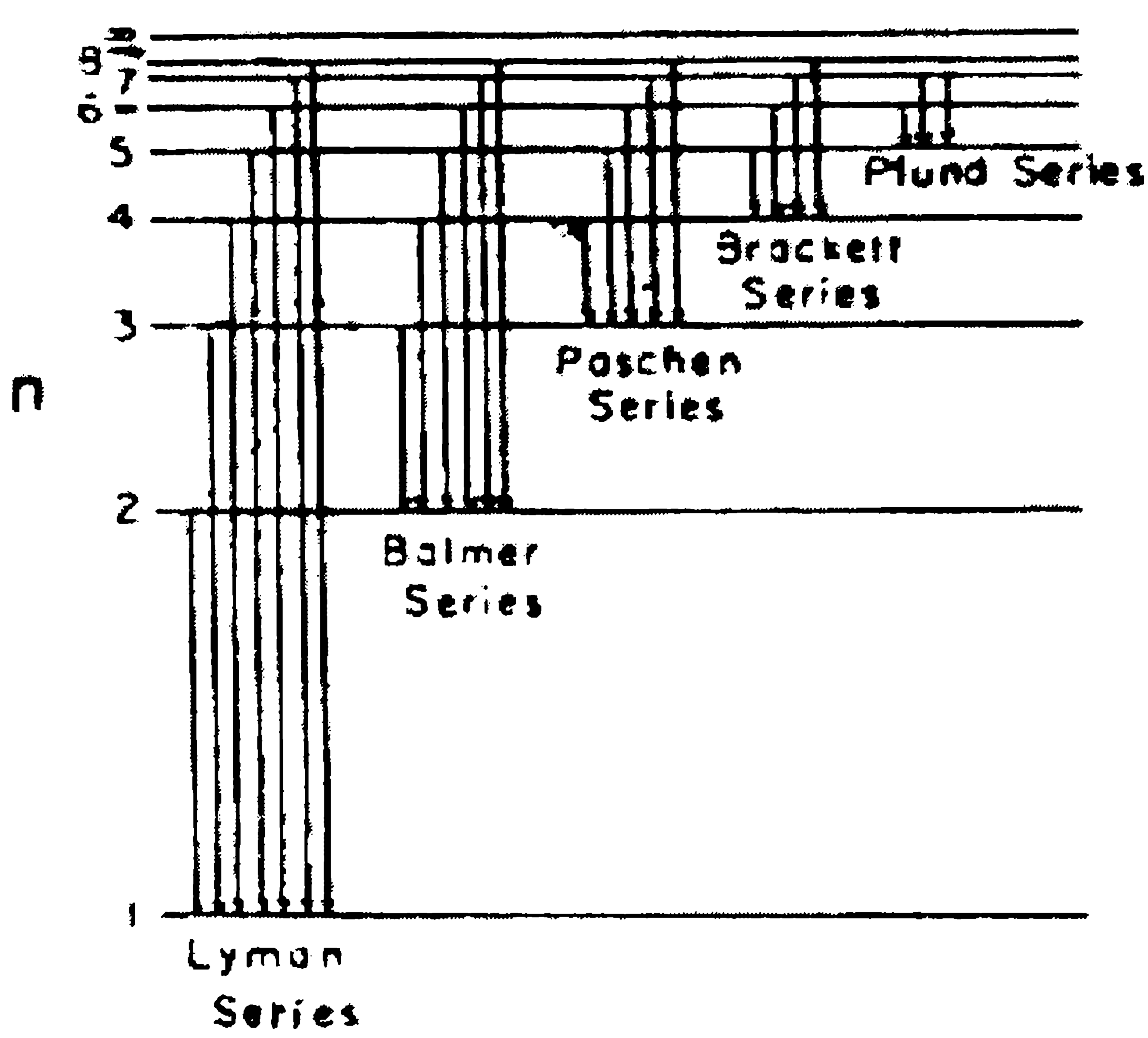
خامساً – أمثلة محلولة :

مثال (١) :

عين التردد ν والطول الموجي λ والعدد الموجه $\bar{\nu}$ لعدد من الانتقالات الممكنة بين المستويات الطاقية في ذرة الهيدروجين .

الحل :

إن المستويات الطاقية الملحوظة لذرة الهيدروجين قد دونت في الشكل التالي :



وإن سلاسل الخطوط الطيفية الناتجة قد سميت بأسماء مكتشفيها .

أما الانتقالات الممكنة لمجموعة من سلاسل الخطوط الطيفيـــة لــذرة الهيدروجين فندونها في الجدول أدناه :

المجموعات	k	n	Spectral region
(Lyman) ليمان	1	2, 3, 4, ...	Ultraviolet فوق البنفسجية
(Balmer) بالمر	2	3, 4, 5, ...	Visible المرئية
(Paschen) باشن	3	4, 5, 6, ...	Infrared تحت الحمراء
(Brackett) براكيت	4	5, 6, 7, ...	Infrared تحت الحمراء

والآن نستخدم معادلة (3) :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2}\right)$$

ولو أخذنا سلسلة بالمر حيث $n_a = 1$ ونختار قيمتين من n_b هما ∞ , 2 فإننا سنحصل لـــ n_a , $b_b = 2$ النتائج التالية :

$$\frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$\lambda = 1.22 \times 10^{-5} \text{ cm} = 1.22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1.22 \times 10^{-7}} = 2.46 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{-}{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}} = 8.23 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

ونحصل لـــ n_a , $n_b = \infty$ ما يلي :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\left(\frac{1}{1^2} - 0\right) = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}} = 9.12 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3.29 \times 10^{16}\ s^{-1}$$

وبالنسبة لسلسلة بالمر حيث n_a ونختار $n_b = 3 , \infty$.

$$\bar{\nu} = (1.097 \times 10^5\ cm^{-1})\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right]$$

$$= 1.52 \times 10^4\ cm^{-1} = 1.52 \times 10^6\ m$$

$$\lambda = 6.56 \times 10^{-7}\ m$$

$$\nu = 4.57 \times 10^{14}\ s^{-1}$$

ولـ $n_a = 2 , n_b = \infty$ يكون :

$$\bar{\nu} = (1.097 \times 10^5\ cm^{-1})\left[\frac{1}{2^2} - 0\right] = 2.74 \times 10^4\ cm^{-1}$$

$$\lambda = 3.65 \times 10^{-7}\ m$$

$$\nu = 8.22 \times 10^{14}\ s^{-1}$$

وهكـــذا ....

مثــال (٢) :

ما هو الطول الموجي المرتبط بـــالإلكترون معجــل خــلال جهــد مقداره **400V** علمًا بأن كتلة الإلكترون m_a هي 9.1×10^{-31} kg ؟

الحــــل :

إن الإلكتـــرون المعجـــل لــــــ 400 V يمتلـــك طاقـــة حركيـــة E_{kin} مقـــدارها 400 eV (حيـــث eV هـــي إلكتـــرون فولـــت وإن $1\ eV = 1.602 \times 10^{-19}$ J) إذن :

$$E_{kin} = 400\, eV = 6.41 \times 10^{-17}\ J = \frac{1}{2} m_e v^2$$

ومنها نحصل على السرعة v $\quad v = 1.2 \times 10^7\ ms^{-1}$

والآن نستخدم علاقة دي بروجلي (11) كالتالي :

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{(6.626 \times 10^{-3}\ J\,s)}{(9.1 \times 10^{-31}\ kg)(1.2 \times 10^{7}\ ms^{-1})}$$

$$= 6.1 \times 10^{-11}\ m$$

ملاحظة : $J = kg\ m^2\ s^{-2}$

مثـــال (٣) :

فيما يلي النتائج التي حصل عليها ميليكان عند دراسته ظاهرة التأثير الكهروضوئي :

الطاقة الحركية للإلكترون $(J) \times 10^{19}$	التردد $\nu\ (s^{-1}) \times 10^{-14}$
3.41	9.58
2.56	8.21
1.95	7.40
1.64	6.91
0.74	5.49

ما هو مقدار طاقة العتبة ثم احسب قيمة ثابت بلانك ؟

الحـــــل :

نكتب هنا معادلة (2) .

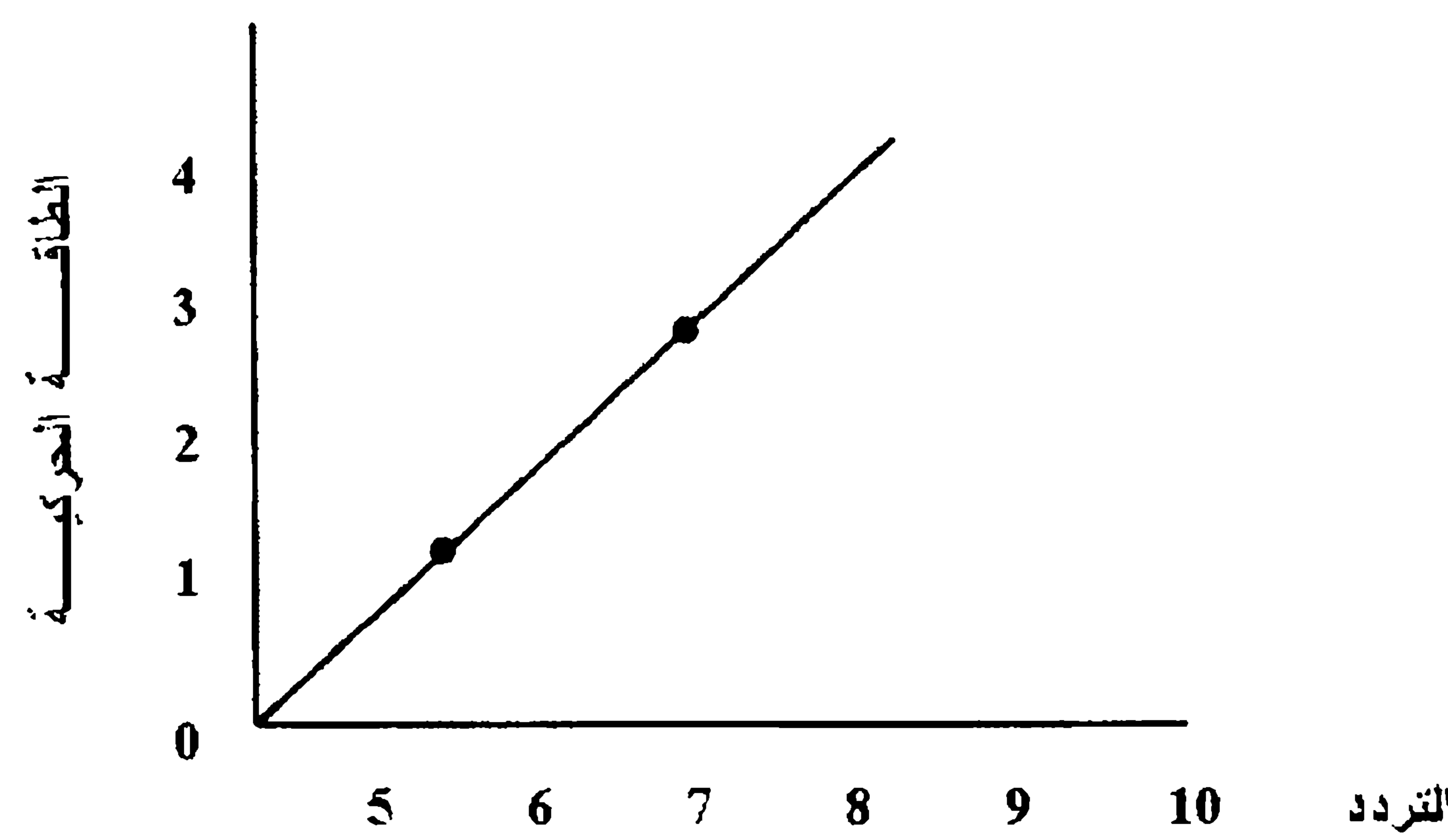
$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} mv^2$$

أو بالشكل التالي :

$$h\nu = h\nu_0 + E_{kin}$$

(حيث E_{kin} هي الطاقة الحركية وإن $\phi = h\nu_0$) وعند رسم بيـــاني بين E_{kin} مقابل ν فإننا سنحصل على الشكل التالي :

وإن نقطة تقاطع امتداد الخط المستقيم الناتج لمحور التردد يعطي v_o تردد العتبة أما ميل الخط المستقيم فيعطي ثابت بلانك **h** . ومن الشكل التالي تظهر قيمة $v_o = 4.35 \times 10^{15}\ s^{-1}$



أما الميل فهو :

$$\text{الميل} = h = \frac{(2.56\ 0\ 0.75) \times 10^{-19}\ J}{(8.21 - 5.49) \times 10^{14}\ s^{-1}} = 6.65 \times 10^{-34}\ J\,s$$

أما طاقة العتبة فتساوي hv_o .

مثـــــال (٤) :

إذا كان موقع دقيقة من الغبار كتلتها **1 µg** معلومًا ضمن 10^{-3} **mm** وإلكترون محدد لمنطقة بحجم الذرة (1×10^{-10} **m**) قارن بين نتيجتي تطبيق مبدأ اللادقة لهايزنبرج على هاتين الجسيمين :

الحـــــل :

نكتب مبدأ اللادقة لهايزنبرج **(18)** .

$\Delta x \Delta P_x \geq$

وبالنسبة لدقيقة الغبار تكون اللادقة في P_x كالآتي :

$$\Delta P_X \approx \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.625 \times 10^{-34}\ J\,s}{10^{-6}\ m} = 6.625 \times 10^{-28}\ kgms^{-1}$$

وهذه تعود إلى اللادقة في السرعة (نرمز لها Δv_x) تساوي :

$$\Delta v_X \approx \frac{6.625 \times 10^{-28}\ kg\,m\,s^{-1}}{1 \times 10^{-8}\ kg} = 6.625 \times 10^{-20}\ m\,s^{-1}$$

وهي على العموم صغيرة جدًا وغير ممكنة القياس بواسطة أجهـــزة المختبر ، أما بالنسبة للإلكترون فتكتب اللادقة في P_x له كالآتي :

$$\Delta P_X \approx \frac{6.625 \times 10^{-34}\ J\,s}{1 \times 10^{10}\ m} = 6.625 \times 10^{-24}\ kg\,ms^{-1}$$

وبما أن كتلة الإلكترون تساوي $0.9 \times 10^{-30}\ kg$ لذا فإن اللادقة فـــي سرعته تعطى كالآتي :

$$\Delta v_X \approx \frac{6.625 \times 10^{-24}\ kg\,m\,s^{-1}}{0.9 \times 10^{-30}\ kg} = 7.36 \times 10^{6}\ m\,s^{-1}$$

وهي عالية جدًا بالمقارنة مع تلك العائدة لدقيقة الغبار .

البـــــاب الثانـــي

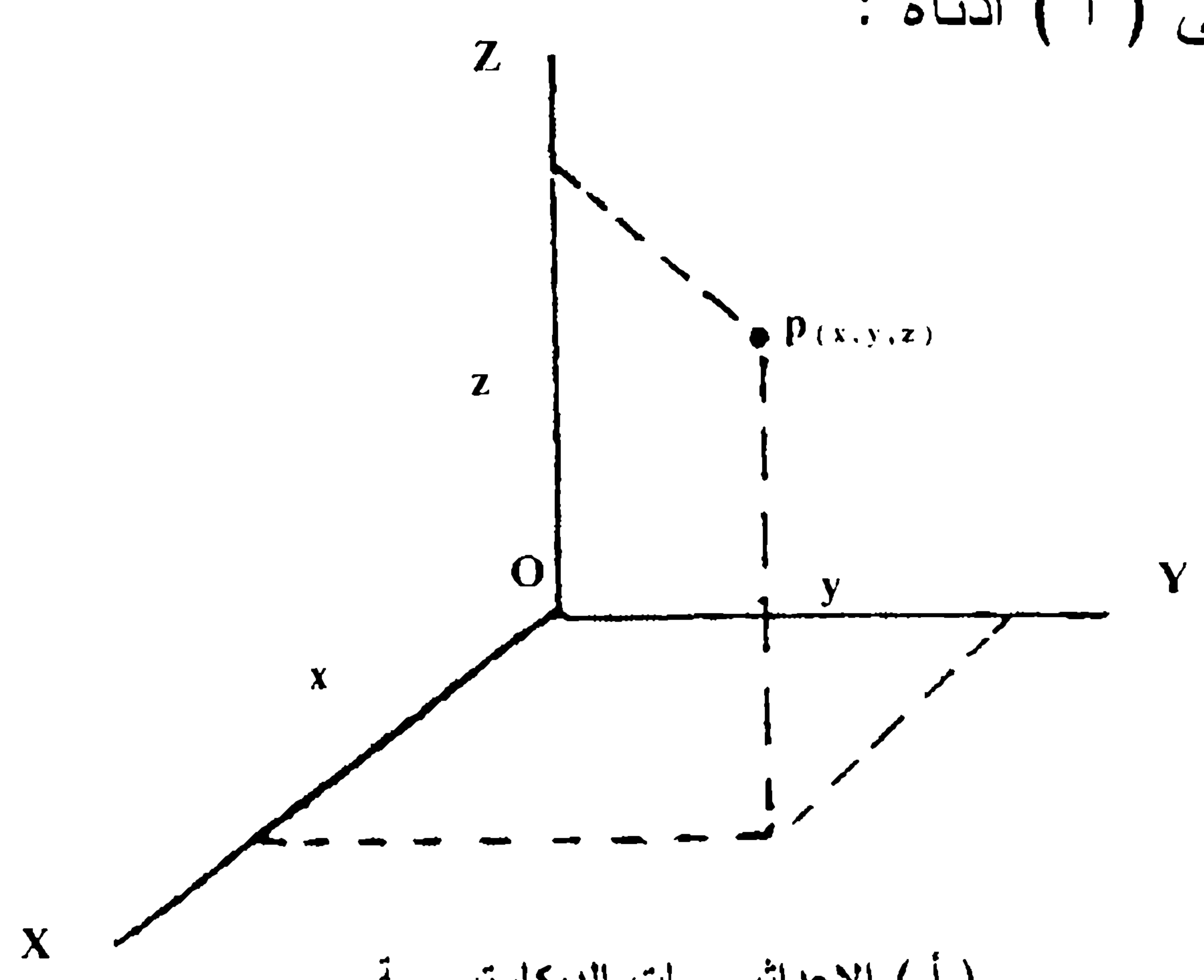
مبادئ رياضيـــة في كيميـــاء الكـــم

مبادئ رياضية : Mathematical Preliminaries :

في هذا الجزء سنركز اهتمامنا علـــى بعــض الأســس الرياضـــية التي نحتاجها في توضيح مواد هذا الموضوع المهم وهو كيمياء الكــم . لـــذا يجب التأكد من أنك قد فهمتها جيدًا .

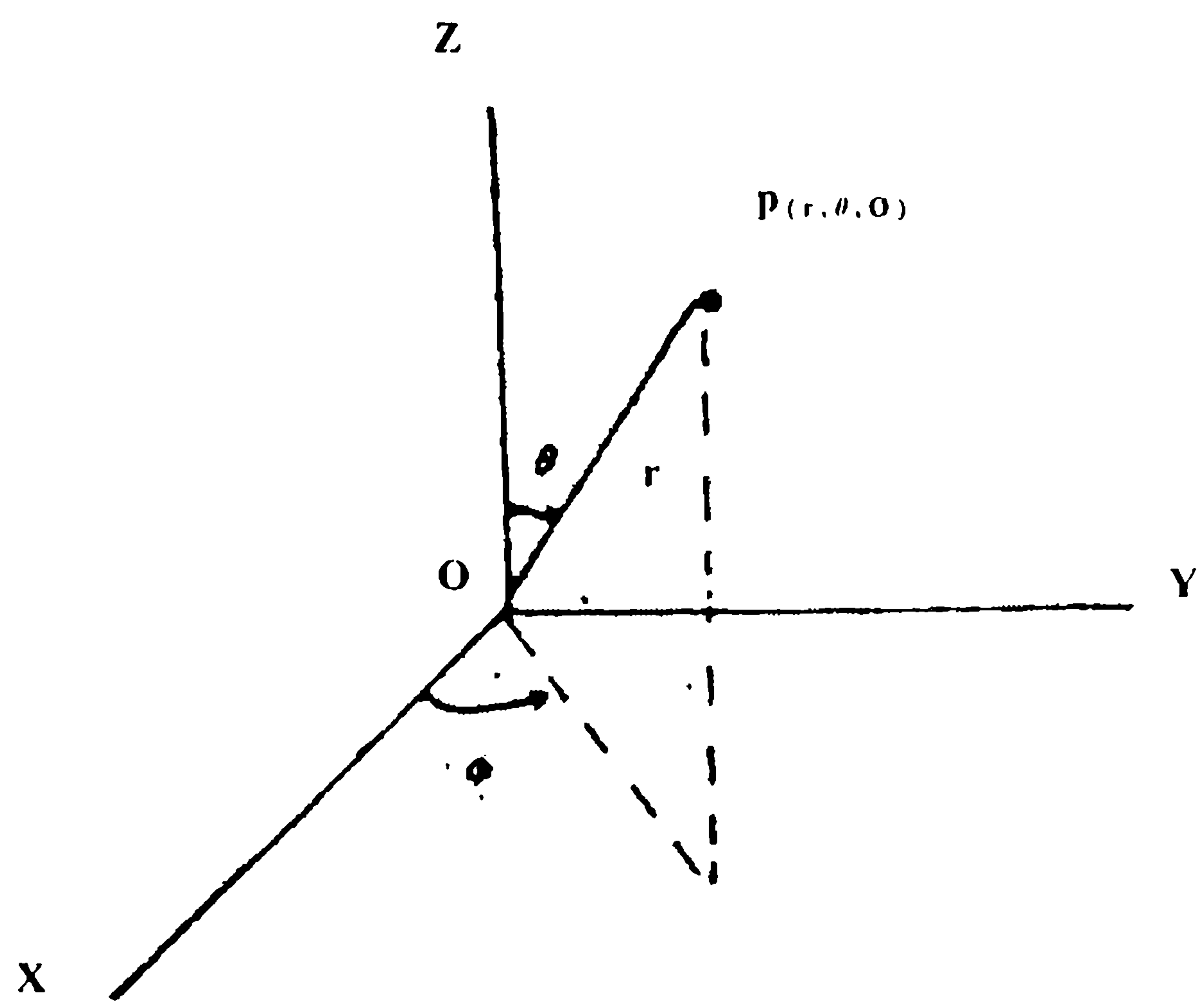
١- الأنظمة الإحداثية : Coordinate Systems :

ونـــذكر هنـــا نظـــامين إحـــداثيين همـــا النظـــام الإحـــداثي الـــديكارتي **Coordinates Cartesian** ونظـــام الإحـــداثيات القطبيـــة الكرويـــة **Polar Coordinates Spherical** ففـــي النظـــام الأول وهـــو الأكثر شيوعًا يمكن تمثيل نقطة **P** في الفـــراغ بواســـطة مـــسافات **z, y, x** على طول ثلاثة محاور **Z, Y, X** على التـــوالي . وكمـــا هـــو مبـــين فـــي الشكل التالى (أ) أدناه :



(أ) الإحداثيـــات الديكارتيـــة

وفي الإحداثيات القطبية الكروية يمكن تمثيل النقطة P في الفراغ بواسطة مسافة (r) وزاويتين (Ø . 0) كما هو مبين في الشكل التالي (ب) .



(ب) الإحداثيات الكروية القطبية

ويلاحظ أن الإحداثي **r** يمثل الخط الواصل بين النقطة **P** ونقطة الأصل **0** . أما الزاوية **0** فتدعى بالزاوية القطبية في حين تدعى **Ø** بالزاوية السمتية **azimuthal angle** . أما العلاقة بين النظامين الإحداثيين المذكورين أعلاه فيمكن التعبير عنها بالمعادلات التالية :

$$x = r \sin 0 \cos \text{Ø}$$

$$y = r \sin 0 \sin \text{Ø}$$

$$z = r \cos 0$$

وأيضًا يمكنك إثبات أن : $r^r = x^2 + y^2 + z^2$

أما حدوث الإحداثيات فهي :

$$0 \le r \le \chi \ , \ 0 \le \theta \le \pi \ , \ 0 \le ø \le 2\pi$$

٢- المحـــــددات : Determinants :

ولنأخـــذ المحـــددة ذات الرتبـــة **n** (رتبـــة المحـــددة هـــي عـــدد الصفوف **rows** أو الأعمدة **columns** فيه) .

$$|M| = \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & \cdots & M_{1n} \\ M_{12} & M_{22} & M_{23} & \cdots & M_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ M_{n1} & M_{n2} & M_{n3} & \cdots & M_{nn} \end{vmatrix}$$

ونعرف هنا المصغر **minor** للعنصر M_{rc} على أساس أنه المحـــددة المتبقية بعد حذف الصف **r** والعمود **c** الحاويان علـــى الـــصفر M_{rc} . أمـــا الإشارة التي تسبق المصغر فنحصل عليها بواسطة $(-1)^{r+c}$ والتي تـــسمى بالعامل المرافق **cofactor** للعنصر .

ومن أجل تعيين قيمـــة المحـــددة نـــستخدم طريقـــة لابـــلاز وهـــي تتوضح بالمثال التالي :

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} \equiv a \begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix}$$

$$= a\,(ei - fh) - b\,(di - fg) + c\,(dh - eg)$$

$$= aei - afh - bdi + bfg + cdh - ceg$$

٣- المتجهـــــات : Vestors :

تـــــسمى الكميـــــات التـــــي تمتلـــــك مقـــــدارًا واتجاهًـــــا بالكميـــــات الاتجاهيـــــة **vector quantities** مثـــــل القـــــوة أو المجـــال الكهربـــائي والتعجيـــل . أمـــا تلـــك التـــي تمتلـــك فقـــط

مقداراً فتدعى بالكميات اللااتجاهية scalar quantities مثل $x^2 + x + 1$, 15 .

ويوضع عادة فوق الرموز التي تستخدم لتمثيل المتجهات علاقة سهم (→) وذلك لتمييزها عن الرموز الأخرى . ومن الملائم العمل مع المتجهات بدلالة مركباتها وهذا يتم بتحديد ثلاثة متجهات وحدة .

وهذه المتجهات الثلاث هي متجهة واحدة unit vector هو المتجه الذي يكون طوله وحدة واحدة) متعامدة على بعضها البعض يرمز لها $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ وهي تمتد على طول المحاور X , Y , Z على التوالي . وهكذا يمكن كتابة المتجه $\vec{A}$ بالشكل التالي .

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}$$

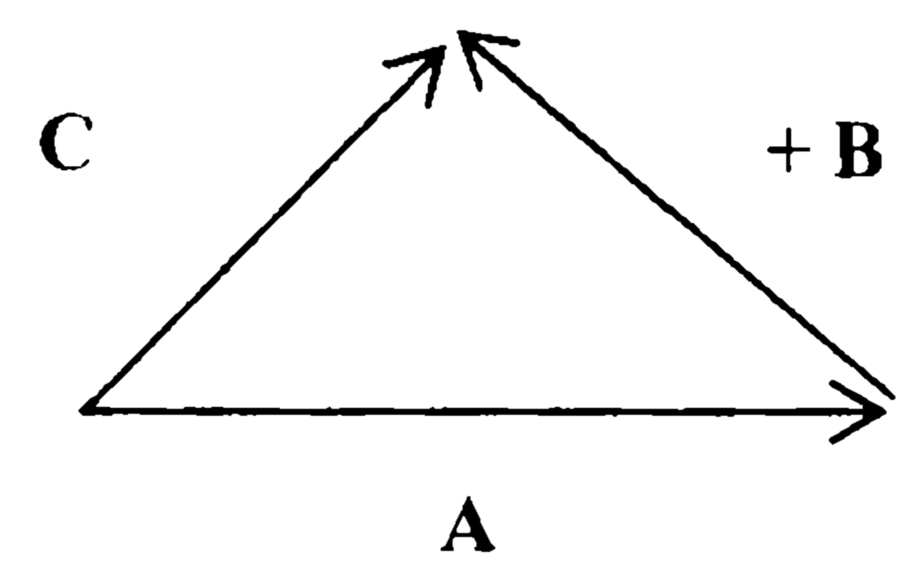
ونكتب متجه r في الشكل السابق (ب) كما يلي :

$$\vec{r} = \overrightarrow{xi} + \overrightarrow{yj} + \overrightarrow{zk}$$

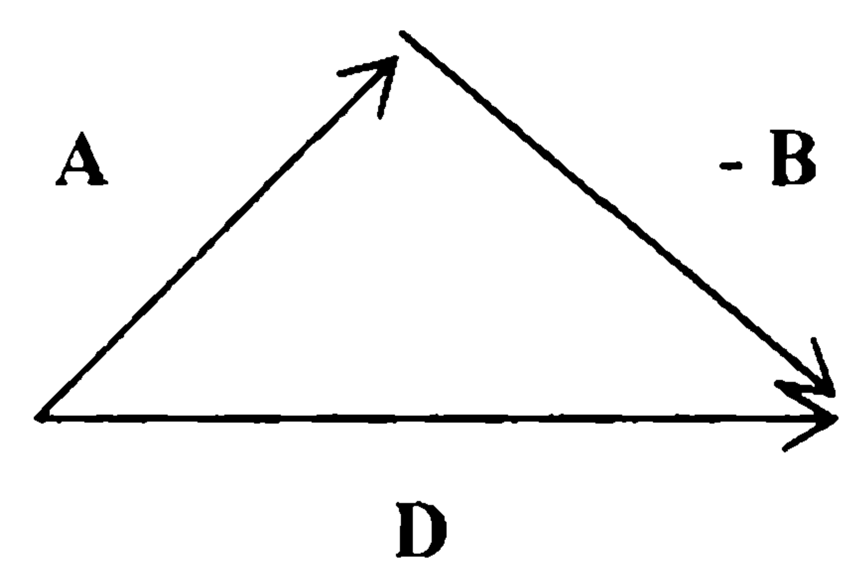
والآن نتطرق بإيجاز لبعض القواعد في المتجهات .

٤- جمع وطرح المتجهات :

إن عملية جمع المتجهات مثل $\vec{A} + \vec{B} = \vec{C}$ يمكن إنجازها بطريقة بيانية أو بطريقة تحليلية . فبيانيًا ، توضع مؤخرة المتجه $\vec{B}$ عند رأس المتجه $\vec{A}$ أما حاصل الجمع الاتجاهي $\vec{C}$ فهو يبدأ عند مؤخرة $\vec{A}$ وينتهي عند رأس $\vec{B}$ كما هو مبين في الشكل التالي (أ) أدناه :



(أ) الجمع الاتجاهي بالطريقة التحليلية



(ب) الطرح الاتجاهي بالطريقة التحليلية

وإذا استطعنا كتابة المتجهين $\vec{A}$, $\vec{B}$ بدلالة مركباتهما . عندئذ يمكن إنجاز عملية الجمع الاتجاهي بطريقة تحليلية وكما يلي :

$$\vec{A} = A_x \vec{i} + A_y \vec{j} + A_z \vec{k}$$

$$\vec{B} = B_x \vec{i} + B_y \vec{j} + B_z \vec{k}$$

ويكون الجمع الاتجاهي :

$$\vec{C} = (A_x + B_x)\vec{i} + (A_y + B_y)\vec{j} + (A_z + B_z)\vec{k}$$

وكما هو الحال مع عملية الجمع الاتجاهي يمكننا معالجة عملية الطرح الاتجاهي $\vec{A} - \vec{B} = \vec{D}$ بطريقة بيانية انظر الشكل السابق وبطريقة تحليلية :

$$\vec{D} = (A_x - B_x)\vec{i} + (A_y - B_y)\vec{j} + (A_z - B_z)\vec{k}$$

المقدار **Magnitude** أي أن المقدار لأي متجه يعطى بـ:

$$\|A\| = (A_X^2 + A_y^2 + A_Z^2)^{1/2}$$

٥- حاصل ضرب المتجهات :

هناك نوعان من حاصل ضرب المتجهات :

(أ) حاصل ضرب لا اتجاهي لمتجهين يعطي عددًا ويعرف كالآتي :

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = AB\cos\theta$$

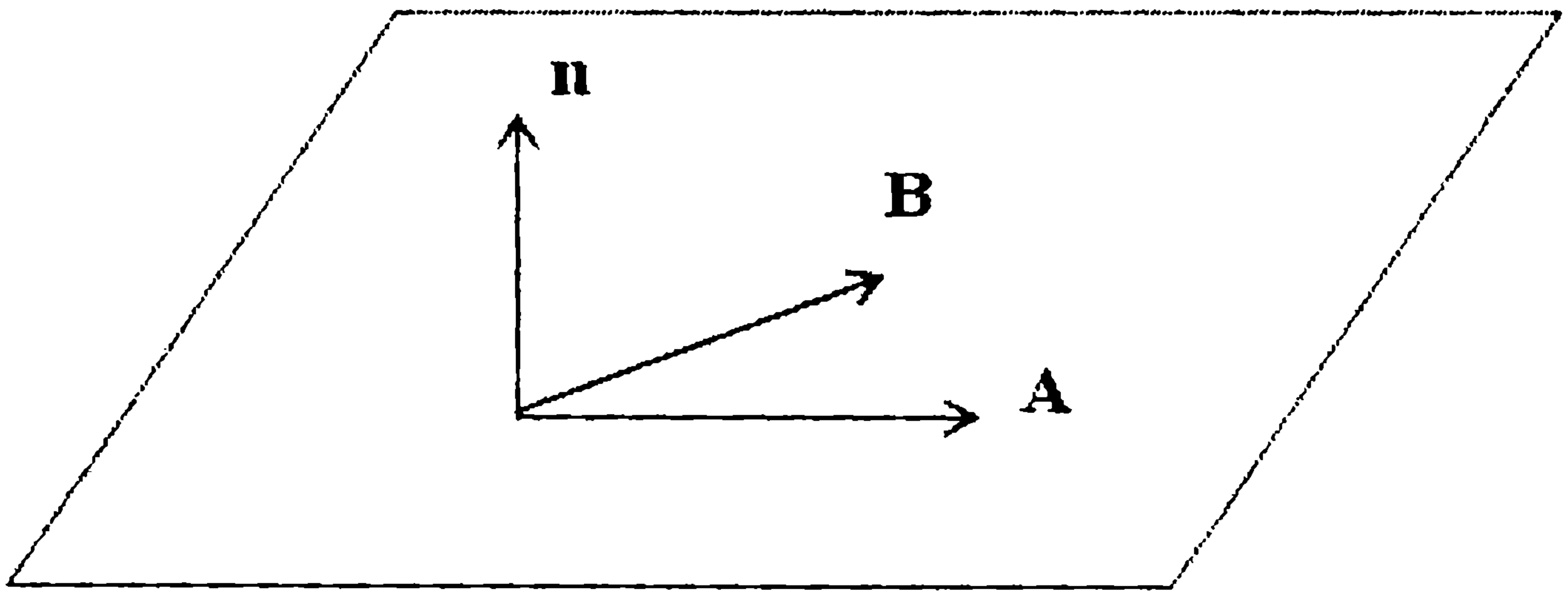
حيث A . B هما مقدارا المتجهين $\vec{A}$, $\vec{B}$ ، أما θ فهي الزاوية بينهما . وثمة حالة مهمة تبرز لهذا النوع هي : $\vec{A} \cdot \vec{B} = 0$ ولمثل هذه التجربة يقال عن المتجهين بأنهما متعامدان .

(ب) حاصل ضرب اتجاهي المتجهين يعطي متجهًا جديدًا عموديًا على المتجهين Orthogonal الأصليين . ويعرف كالآتي :

$$\vec{A} \times \vec{B} = \vec{n} \; AB\sin\theta$$

حيث $\vec{n}$ هو متجه وحدة عمودي على كل من $\vec{A}$, $\vec{B}$.

أما اتجاه $\vec{n}$ فيحدد بواسطة (قاعدة اليد اليمنى) وتتلخص بأن نضع الحافة السفلى للكف الأيمن على طول المتجه $\vec{A}$ ونلوي الأصابع على طول المتجه $\vec{B}$ وعندئذ يمتد الإبهام باتجاه $\vec{n}$ كما هو مبين في الشكل التالي . ونتيجة لهذه القاعدة يتضح أن الضرب الاتجاهي لا يكون تبادليا أي أن :



استخدام قاعدة اليد اليمني لتعيين اتجاه المتجه $\vec{A} \times \vec{B}$

$$\vec{A} \times \vec{B} \neq \vec{B} \times \vec{A}$$

وبدلالة مركبات المتجهات يمكن كتابة الضرب الاتجاهي $\vec{A} \times \vec{B}$ بصيغة محددة كالآتي :

$$\vec{B} \times \vec{A} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}$$

$$= \vec{i} \begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} - \vec{j} \begin{vmatrix} A_x & A_z \\ B_x & B_z \end{vmatrix} + \vec{k} \begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix}$$

$$= (A_y B_Z - A_Z B_y)\vec{i} - (A_X B_Z - A_Z B_X)\vec{j} + (A_X B_y - A_y B_X)\vec{k}$$

٦- الأعداد المعقدة : Complex Numbers :

تتضمن الأعداد المعقدة جزأين : جزء حقيقي **real part** وجزء خيالي **imaginary part** . ويكتبان كالتالي :

$$D = E + iF$$

حيث **D , E , F** هي أعداد ، وإن $i = \sqrt{-1}$.

وإذا تم استبدال (أينما تكون بـ **i** – فسيستنتج معقد مرادف D^* له يكون $= E - iF$ وإن DD^* ستساوي $E^2 + F^2$) لأن $D^* = E^2 - i^2F^2 = E^2 - (-1)F^2 = E^2$ أما قيمة **D magnitude** فهو :

$$\| D \| = (DD^*)^{1/2}$$

وفي عملية جمع وطرح الأعداد المعقدة تستخدم الأجزاء الحقيقية والخيالية بصور منفصلة .

٧- المؤثـــــرات : Operators :

المؤثر هو عبارة عن رمز **symbol** يشير إلى إنجـــاز عمــل مـــا على أي شيء يتبعه فمثلاً في التعبير $\frac{d}{dx} f(x)$ يكون المؤثر ها هنا هو $\frac{d}{dx}$ وهو يأمرنا بعمل التفاضل نسبة إلى **x** لما يتبعه وهو الدالـــة **f (x)** وعـــادة نميز المؤثرات عن بقية الرموز وذلـــك بوضـــع علامـــة رأس ســـهم (^) فوقها مثل $\hat{P}$, $\hat{Q}$.

ويقال عن المؤثرين $\hat{P}$, $\hat{Q}$ بأنهما متبـــادلان إذا كـــان $\hat{P}\hat{Q}=\hat{Q}\hat{P}$ ولنفترض على سبيل المثال بأن :

$$\hat{P} = \frac{d}{dx} , \hat{Q} = x$$

وأيضًا نفترض أنه عندنا دالة $f (x) = x^2$ والآن في هذه الحالة هل سيكون $\hat{P}\hat{Q}=\hat{Q}\hat{P}$ ؟ لنرى :

$$\hat{P}\hat{Q} f(x) = \frac{d}{dx} (x)(x^2) = \frac{d}{dx} x^3 = 3x^2$$

ملاحظة عندما نتعامل مع المؤثرات يجب أن نكـــون حـــذرين فـــي ترتيب عمل هذه المؤثرات والمعتاد عليه أن نبدأ الكائن على جهـــة اليمـــين ونعمل باتجاه اليسار .

$$\hat{P}\hat{Q} f(x)=(x) \frac{d}{dx} (x^2) = x(2x)=2x^2$$

وهكذا فإن $\hat{P}\hat{Q}\neq\hat{Q}\hat{P}$ ونقول هنا أن $\hat{Q}$, $\hat{P}$ غير متبادلين .

وفـــي ميكانيـــك الكـــم تـــستخدم المـــؤثرات الخطيـــة linear operators فقـــط ، ويكـــون المـــؤثر خطيًـــا إذا كـــان ما يلي صحيحًا :

$$\hat{P}\,(af + bg) = a\hat{P}f + bPg$$

حيث b , a هي ثوابت وإن g , f هما دالتين .

ويعد $\frac{d}{dx}$ مؤثرًا خطيًا ولكن المؤثر ليس مؤثرًا خطيًا فمثلاً :

$$\sqrt{3+4} \neq \sqrt{3} + \sqrt{4}$$

ومن المؤثرات التي يكثر استخدامه في ميكانيك الكـم هـو مـؤثر لا بـــلاز ∇^2 Laplacian operator وهـــو يعـــرف بدلالـــة الإحداثيات الديكارتية كالآتي :

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial 2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

وبدلالة الإحداثيات القطبية الكروية يكتب كالتالي :

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

٨- معادلات القيمة الذاتية (قيمة إيجن) : Eigenvalue Equations :

إن المعادلة من نوع : $\hat{P}f = cf$.

تسمى بمعادلة القيمة الذاتيـــة ، وذلـــك أن $\hat{P}$ هـــو المـــؤثر الـــذي يؤثر علـــى الدالـــة f وتكـــون النتيجـــة ظهـــور نفـــس الدالـــة مـــضروبة بمقـــدار ثابـــت c وفـــي مثـــل هـــذه الحالـــة تـــدعى الدالـــة f بالدالة الذاتية **eigenfunction** والثابـــت c بالقيمـــة الذاتيـــة **eigenvalue** ولنأخذ بعض الأمثلة :

الملاحظات	نتيجة تأثير المؤثر على الدالة	الدالة	المؤثر
لا تكون x^2 دالة ذاتية	$\frac{d}{dx} x^2 = 2x$	x^2	$\frac{d}{dx}$
تكون e^{cx} دالة ذاتية	$\frac{d}{dx} e^{CX} = ce^{CX}$	e^{cx}	$\frac{d}{dx}$
لا تكون cos x دالة ذاتية	$\frac{d}{dx} \cos x = \sin x$	cos x	$\frac{d}{dx}$
تكون هنا cos x دالة ذاتية	$\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx} \cos x\right) = \frac{d}{dx}(-\sin x)$ $= -\cos x$	cos x	$\frac{d^2}{dx^2}$

دالتي لاجرنج وهاملتون :

Functions of Lagrange & Hamilton:

تعرف أولاً السرعة والتعجيل بدلالة الإحداثيات الديكارتية وفي اتجاه x بالشكل التالي :

$$x = \frac{dx}{dt} \quad \text{(السرعة)} \qquad \dots (19)$$

$$x = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dx}{dt} \qquad \dots (20)$$

أما قانون نيوتن الثاني في الحركة الذي يربط القوة (على المحور x نرمز لها F_x) المسلطة على جسيم مع تعجيل (x) وكتلة (m) ذلك الجسيم فيكتب كالآتي :

$$F_x = mx \qquad \dots (21)$$

ونفس الشيء مع الاتجاهين الأخريين فنكتب :

$$F_y = my \qquad \dots (22)$$

$$F_x = mz \qquad \dots (23)$$

وكذلك يمكن اشتقاق القوى لنظام محافظ (وهو النظام الذي فيه يكون مجموع طاقتي الجهد والحركية يساوي كمية ثابتة) من الجهد V (إن V هو دالة للإحداثيات أي أن ($V = V (x , y , z)$) وبالشكل التالي :

$$F_X = -\frac{\partial V}{\partial X} \qquad \dots (24)$$

$$F_V = -\frac{\partial V}{\partial y} \qquad \dots (25)$$

$$F_Z = -\frac{\partial V}{\partial Z} \qquad \dots (26)$$

ولنظام يتكـــون مـــن n مـــن الجـــسيمات فـــإن الطاقـــة الحركيـــة الكلية T (نذكر بأن طاقة الحركيـــة لجـــسيم واحـــد وفـــي اتجـــاه واحـــد هي ($\frac{1}{2} mu_X^2$) ستكون :

$$T = \frac{1}{2} m_1 (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (x_2^2 + y_2^2 + z_2^2)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i mi (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \qquad \dots (27)$$

ويربط المعادلات (21) , (24) , (27) فإن معادلـــة نيـــوتن فـــي الحركة يمكن كتابتها بالصيغة التالية :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial t}{\partial X_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \qquad \dots (28)$$

وبصورة مشابهة نكتب :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial y_i} + \frac{\partial V}{\partial y_i} = 0 \qquad \dots (29)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial t}{\partial Z_i} + \frac{\partial V}{\partial Z_i} = 0 \qquad \dots (30)$$

وقد أدخل لاكرانج الدالة L التـــي تـــساوي الفـــرق بـــين طـــاقتي الحركية والجهد ، أي :

$$L = T - V \qquad \dots (31)$$

وعلى هذا الأساس يمكن إعـــادة كتابـــة المعـــادلات (28) , (29) , (30) بالشكل التالي :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial X_i} + \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \qquad \dots (32)$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial y_i} + \frac{\partial L}{\partial y_i} = 0 \qquad \dots (33)$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial Z_i} + \frac{\partial L}{\partial Z_i} = 0 \qquad \dots (34)$$

حيث إن $\frac{\partial V}{\partial Zi} = \frac{\partial V}{\partial y_i} = \frac{\partial V}{\partial X_i}$ وكذلك :

$$\frac{dT}{dx_i} = \frac{\partial T}{\partial y_i} + \frac{\partial T}{\partial Z_i} = 0$$

وهذه المعادلة تدعى بمعادلات لاجرانج في الحركة .

مثـــــال (٥) :

اكتب معادلات نيوتن لحركة جسيم منفرد كتلته m واقع فـــي مجـــال الجذب الأرضي المعرف $V = mgz$ حيث z هو الارتفاع و g تمثـــل ثابـــت العجلة الأرضية ثم استخدم معادلات لاجرنج في الحركة لإثبـــات معـــادلات نيوتن التي نحصل عليها في هذا المجال .

الحل :

$$F_X = m\ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial X} = -\frac{\partial(mgz)}{\partial x} = 0$$

$$F_y = m\ddot{y} = -\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{\partial(mgz)}{\partial y} = 0$$

$$F_x = m\ddot{z} = -\frac{\partial V}{\partial Z} = -\frac{\partial (mgz)}{\partial Z} = mg$$

ومن هذا يتضح أن القوة والتعجيل الوحيد هما اللذان يقعان في اتجاه z كما متوقع . والآن نكتب دالة لاجرنج كالتالي :

$$L = T - V = \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) - mgz$$

ونطبق معادلات لاجرنج في الحركة (واحدة بعد الأخرى) وكما يلي :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial X} - \frac{\partial L}{\partial X} = \frac{d}{dt}(mx) - 0 = 0$$

ومنها نحصل على :

$$m\ddot{x} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial L}{\partial y}\frac{d}{dt}(my) - 0 = 0$$

عندئذ يكون :

$$m\ddot{y} = 0$$

وأخيرًا :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial Z} - \frac{\partial L}{\partial Z} = \frac{d}{dt}(mz) - mg = 0$$

ومنها نحصل على :

$$m\ddot{z} = mg$$

وهذه النتائج متشابهة في الحالتين .

والآن نرجع إلى معادلات لاجرانج في الحركة :

وبدلاً من كتابتها بدلالة x, y, z (أو r, θ, ϕ) يكون من المناسب استخدام إحداثيات عامة يمكنها أن تأخذ دور أي متغير للموقع في الفراغ .

هذه الإحداثيات تعرف بشكل q_i أما السرعة المقابلة لها فهي $\dot{q}_i = dq_i / dt$ ولنظام يحوي N من الجسيمات يوجد 3N من

هذه الإحداثيات و 3N من السرع المقابلة لها . وهكذا فإن معادلات لاجرانج للحركة تكتب بالصيغة التالية :

$$\frac{d}{dt}\ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \qquad \dots (35)$$

ولجسيم كتلته m نكتب العزم p_i بدلالة الإحداثيات العامة كالآتي :

$$P_i = mq_i \qquad \dots (36)$$

ونكتب أيضًا دالة لاجرانج L لنظام محافظ بدلالة الإحداثيات العامة بالشكل التالي :

$$L = T - V$$

$$= \sum_i \left[\frac{1}{2}\ mq_i^2 - V(q_i) \right] \qquad \dots (37)$$

وإذا أجرينا تفاضلاً لهذه المعادلة نسبة إلى السرعة q_i فإننا سنحصل على :

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = mq_i = P_i \qquad \dots (38)$$

الآن نعرف دالة هاملتون H (من دون الدخول في اشتقاقات رياضية) بالشكل التالي :

$$H = \sum_i^{3N} p_i q_i - L \qquad \dots (39)$$

إن الدالة الهاملتونية لنظام محافظ تمتلك ميزة مهمة من أنها تمثل الطاقة الكلية للنظام . ولإثبات ذلك نتبع ما يلي :

نعوض في معادلة (39) عن L بـ T − V وعن P_i بـ $\frac{\partial L}{\partial q_i}$

كما في معادلة (38) لنحصل على :

$$H = \sum_i qi\ \frac{\partial L}{\partial q_i} - T + V \qquad \dots (40)$$

هذه الإحداثيات و 3N من السرع المقابلـــة لهـــا . وهكـــذا فـــإن معـــادلات لاجرانج للحركة تكتب بالصيغة التالية :

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \qquad \ldots (35)$$

ولجسيم كتلته m نكتب العزم p_i بدلالة الإحداثيات العامة كالآتي :

$$P_i = m\dot{q}_i \qquad \ldots (36)$$

ونكتب أيضًا دالة لاجرانج L لنظـــام محـــافظ بدلالـــة الإحـــداثيات العامة بالشكل التالي :

$$L = T - V$$

$$= \sum_i \left[\frac{1}{2} m\dot{q}_i^2 - V(q_i) \right] \qquad \ldots (37)$$

وإذا أجرينا تفاضلاً لهذه المعادلة نسبة إلى السرعة $\dot{q}_i$ فإننا سنحصل على :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i = P_i \qquad \ldots (38)$$

الآن نعرف دالة هاملتون H (مـــن دون الـــدخول فـــي اشـــتقاقات رياضية) بالشكل التالي :

$$H = \sum_i^{3N} p_i \dot{q}_i - L \qquad \ldots (39)$$

إن الدالة الهاملتونية لنظام محافظ تمتلك ميزة مهمة من أنهـــا تمثـــل الطاقة الكلية للنظام . ولإثبات ذلك نتبع ما يلي :

نعوض في معادلة (39) عن L بـــ T − V وعـــن P_i بـــ $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$

كما في معادلة (38) لنحصل على :

$$H = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - T + V \qquad \ldots (40)$$

(لأن L هي دالة للإحداثيات والسرعة وبذا فإن تفاضلها نسبة إلـــى الزخم يساوي صفرًا) وكذلك نحصل على :

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \frac{\partial L}{\partial q_i} \qquad \dots (44)$$

وإذا عوضنا عن $\frac{\partial L}{\partial C_i}$ من معادلة (38) في معادلة (35) ســـينتج لنا :

$$\frac{d}{dq_i} P_i = \frac{\partial L}{\partial q_i} \qquad \dots (45)$$

وعندئذ نكتب معادلة (44) بالشكل التالي :

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \frac{d}{dt} P_i \equiv P_i \qquad \dots (46)$$

$\left(\text{حيث إن } P_i = \frac{dP_i}{dt} \right)$.

وتدعى معادلتا (43) ، (46) بمعادلات هاملتون في الحركة .

مثـــــال (٦) :

ما هي دالة هاملتون ومعادلات الحركة لجسيم فـــي مجـــال الجـــذب الأرضي الذي ورد في المثال السابق ؟

الحـــــل :

نكتب دالة لاجرنج (كما هو الحال في المثال السابق) الآتي :

$$L = T - V$$
$$= \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) - mgz$$

وإذا جعلنا $x = q_1 , y = q_3 , z = q_3$ فإن المعادلـــة أعـــلاه بدلالـــة الإحداثيات العامة تصبح كالتالي :

$$L = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3} mq_i^2 + mgq_3$$

$$= \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3} q_i^2 + mg\ q_3$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها بدلالة الزخوم ($P_i = mq_i$) كالآتي :

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i (mq_i)^2 + mg\ q_3$$

$$= \frac{1}{2m} \sum_i P_i^2 + mg\ q_3$$

والآن نطبق معادلات هاملتون (43) ، (46) في الحركة وكما يلي :

$$\frac{\ell H}{\ell P_i} = \frac{\ell}{\ell P_i}\left(\frac{1}{2m}\ P_i^2 + mg\ q_3\right)$$

$$= \frac{P_i}{m} = \frac{mq_i}{m} = q_i$$

وكذلك :

$$= \frac{\ell H}{2\ell q_i} = \frac{\ell}{\ell P_i}\left(\frac{1}{2m} \sum_i P_i^2 + mg\ q_3\right)$$

وطالما أن $i = 1, 2, 3$ لذا يمكننا أن نكتب (انظر معادلة (46)) الآتي :

$$\frac{\ell H}{\ell q_i} = -P_1 = 0 \qquad \text{or} \quad mq_i = 0\ (m\ddot{x} = 0)$$

$$\frac{\ell H}{\ell q_2} = -P_2 = 0 \qquad \text{or} \quad mq_2 = 0\ (m\ddot{y} = 0)$$

$$\frac{\ell H}{\ell q_3} = -P_3 = mg \qquad \text{or} \quad m\ddot{q}_3 = mg\ \ (m\ddot{z} = mg)$$

وهذه نفس النتائج التي حصلنا عليها سابقاً .

الباب الثالث

الصياغة العامة لميكانيكا الكم

إن حقيقة إظهار الإلكترونات والجسيمات المايكروسكوبية الأخرى للطبيعة المزدوجة أي سلوك مادي وموجي ، تشير إلى أن الإلكترونات لا تتقبل قوانين الميكانيك الكلاسيكي التي تمت صياغتها من السلوك الملحوظ للأجسام المرئية .

أما نوع الميكانيك الذي تخضع له الأنظمة المايكروسكوبية فيسمي بميكانيك الكم وإن الأفكار الأساسية لميكانيكا الكم قد وضعت على شكل فرضيات **postulates** . أما اختبار مصداقية هذه الفرضيات فكان يستند على درجة التوافق بين القيم المحسوبة على أساسها مع تلك المحصل عليها عمليًا في المختبر .

وسنتطرق أولاً في هذا الجزء إلى هذه الفرضيات ومن ثم سنأخذ مثالاً يوضح لنا كيفية تطبيق هذه الفرضيات .

فرضيات ميكانيكا الكم :

الفرضية الأولى :

(أ) يمكن وصف أية حالة **state** للنظام بصورة كاملة بواسطة دالة رياضية ψ (تلفظ بساي **Psi**) تعرف بالدالة الموجية **Wave function** أو دالة الحالة **State function** وهي دالة لإحداثيات جسيمات النظام وهي أيضًا دالة للزمن .

(ب) تمتلك الدالة ψ خاصية هي أن $\psi\psi^* d\tau$ تمثل احتمالية إيجاد الجسيم في حجم صغير $d\tau$ (أن ψ^* هو المرادف المعقد

complex conjugate للدالة ψ) فمــثلاً لنظــام يحــوي جــسيمين فإنه وفقًا للفقرة (أ) أعلاه تكون دالة الحالة ψ

$$\psi = \psi (x_1 , y_1 , z_1 ,: x_2 , z_2 , t)$$

حيث x_1 , y_1 , z_1 هي إحداثيات الجسيم الأول و...... إلخ.

وعندما تكون الخصائص الملحوظة غير معتمدة على الــزمن فــإن الدالة التي تصف مثل هذه الحالة تسمي بدالة الموجة غيــر المعتمــدة علــى الزمن (أي أنها دالة للإحداثيات فقط) أمــا الكميــة $\psi^2 \, d\tau$ (أو $\psi\psi^* d\tau$) الواردة في الفقرة (ب) فهي تعطينا التفسير الفيزيائي للدالة ψ :

فقد اقترح ماكس بورن **Max Born** في عام **1926** أن $|\psi^2|$ تعطي احتمالية إيجاد جسيم كالإلكترون مثلاً عند مواقع محددة من الفراغ وبصورة أكثر شمولية استخدم الكمية . $\psi\psi^*$ للتعبير عن الاحتمالية مجيــزين بــذلك الدالة ψ أن يكون لها مرادف معقد .

وحتى نكون أكثر دقة نفتــرض أن احتماليـــة إيجــاد الجــسيم فــي حجم صغير $d\tau$ معطاة بـــ $\psi\psi^* d\tau$ إن ψ هي دالـــة رياضـــية ولكنهــا تــصف نظامًــا فيزيائيًــا لــذا يجــب أن تكــون دالـــة مقبولـــة فيزيائيًــا وطالمـــا أن $\psi\psi^* d\tau$ تمثــل احتماليـــة إيجــاد الإلكتــرون فــإن قيــود الدالة المقبولة هي :

أولاً – أن تكون أحادية القيمة (أي تكــون لهــا قيمـــة واحــدة عنــد كــل نقطة في الفراغ) .

ثانيًا – يكون مربع الدالة قابلا للتكامل ، أي أن :

$$\int \psi\psi^* d\tau < \infty$$

ثالثًا – إذا كان التكامل $\int |\psi|^2 d\tau$ (أو $\int \psi\psi^* d\tau$) مساويًا واحد فـإن ψ يقال لها بأنها دالة متناسقة **normalized function** .

الفرضيـــة الثانيـــة :

لكـــل متغيـــر دينـــاميكي **dynamic variable** ملحـــوظ أو كميـــة فيزيائيـــة ملحوظـــة فـــي النظـــام يوجـــد مـــؤثر هيرميتـــي خطـــي **Linear Hermitian operator** مـــصاحب لـــه . وإن الخـــواص الفيزيائية لهذا المتغير الملحوظ يمكن استنباطها مـــن الخـــواص الرياضـــية لذلك المؤثر .

ونلاحظ أن الخاصية الهيرميتية هي ضرورية لضمان حصولنا دائمًا على أجوبة حقيقية في حساب الكميات الفيزيائية الملحوظـــة . وعنـــد هـــذه المرحلة لا توجد حاجة في الدخول في شرح الهيرميتية .

وسوف نبحث الآن كيف نقرر صيغة أو شكل مؤثر يمثل ملحوظًـــا معلومًا والجواب على هذا هو اتباع القواعد التالية :

(أ) يكتب التعبير الكلاسيكي للكمية الفيزيائية الملحوظة بدلالة الإحـــداثيات الديكارتية والعزوم والزمن .

(ب) تجري التبديلات التالية :

أولاً – تترك الإحداثيات والزمن على حالها من دون تغير .

ثانيًا – يبذل العزم P_q (المعبر عنه بالإحداثيات الديكارتية) بواسطة المؤثر التفاضلي : $-\mathbf{i}\hbar\left(\dfrac{\partial}{\partial q}\right)$ (حيث $\hbar$ تساوي $\dfrac{h}{2\pi}$ وإن h هـــو ثابـــت بلانك) ولنأخذ المثال التالي :

إن الطاقة **E** لنظـــام ذي جـــسيم منفـــرد تـــساوي مجمـــوع الطاقـــة الحركية **T** وطاقة الجهد **V** .

$$E = T + V$$

$$= \frac{1}{2} m (v_X^2 + v_y^2 + v_Z^2) + V(x,y,z)$$

ولأجل التعبير عن الطاقة (المتغير الديناميكي) بدلالـــة الـــضغوط والإحداثيات نستخدم $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$ ويصبح عندنا :

$$E = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V (x,y,z)$$

إن تعبير الطاقة E المعطى بدلالة الــضغوط والإحـــداثيات يـــسمي بهاملتوني النظام أو الدالة الهاملتونية H للنظام) .

والآن نأخـــذ أولاً الطاقـــة الحركيـــة ثـــم نطبـــق القاعـــدة (ب) المذكورة أعلاه :

$$T = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left\{ \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell x} \right) - \right]^2 + \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell y} \right) \right]^2 + \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell Z} \right) \right]^2 \right.$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\ell^2}{\ell x^2} + \frac{\ell^2}{\ell y^2} + \frac{\ell^2}{\ell Z^2} \right\} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

أما دالة الجهد V فهي دالة للإحداثيات فقـــط ولهـــذا اســـتنادًا إلـــى القاعدة (ب) ستبقى على حالها . وبالتالي سنكتب :

$$\hat{E} = \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

أي أن :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \qquad \dots (47)$$

الفرضية الثالثة :

نفترض أنه عندنا نظام موصوف بدالة ذاتية $\psi_\hbar$ **eiqenfunction** . وعليه فعندما نقيس الكمية الفيزيائية الملحوظة (أو للاختصار نسميها الملحوظ) العائدة للمؤثر **A** فإن القيم الممكنة التي نحصل عليها هي قيم ذاتية **eigenvalnes a_n** للمعادلة التالية :

$$A\psi_n = a_n \psi_n \qquad \dots (48)$$

وهذه الفرضية تعني أنه إذا قسنا الملحوظ **a** فسوف يمكننا الحصول على قيم مضبوطة له فقط عندما يكون النظام في حالة ذاتية **eigen state** لمؤثر مرتبط بالملحوظ **a** .

فمثلاً نأخذ مسألة حساب الطاقات **E** (وهي القيم الذاتية **a_n**) المسموح بها في نظام ذري أو جزيئي موصوف بدالة ذاتية ψ لمؤثر الطاقة الكلية (أي المؤثر الهاملتوني **H**) وكما يلي :

حيث في هذه الحالة نعيد كتابة معادلة (48) بالشكل التالي :

$$\hat{H}\,\psi_n = E_n \psi_n \qquad \dots (49)$$

والآن نعوض معادلة (47) في معادلة (49) حيث ينتج لجسيم منفرد الآتي :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = 0$$

ويمكن ترتيب هذه المعادلة إلى الصيغة التالية :

$$\frac{h^2}{2m}\nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0 \qquad \dots (50)$$

وهذه المعادلة تسمى بمعادلة شرودنجر اللازمنية (أي غير المعتمدة على الزمن) لنظام ذي جسيم منفرد .

الفرضية الرابعة :

في حالة كون النظام غيـــر موصـــوف بدالـــة ذاتيـــة فـــإن معـــدل **average** عدد كبير من القياسات الملحوظ (مرتبط بمؤثر **A**) يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$< A >_{average} = \frac{\int \psi_X^* \; A \, \psi_S \; d\tau}{\int \psi_X^* \; \psi_S \; d\tau} \quad \ldots (51)$$

حيث ψ هي الدالة الموجية للنظام (وهـــي ليـــست دالـــة ذاتيـــة)

أمـــا $< A >_{av}$ فتـــدعى بقيمـــة التوقـــع **expectation value** أو معـــدل القيمة **average value** للكمية المرتبطة بالمؤثر $\hat{A}$.

ولنأخذ المثال التالي :

مثـــــال (٧) :

بين أن الدالات الموجية $\psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{s\pi x}{a}$ ليست دالات ذاتية لمـــؤثر العـــزم $\hat{P}_X$. ثـــم احـــسب معـــدل القيمـــة للكميـــة المرتبطـــة بالمؤشر $\hat{P}_X$ لجسيم يتحرك على اتجاه × في داخـــل صـــندوق (حيـــث **a** هنا تمثل طول الصندوق) .

الحـــــل :

أولاً – نجعل المؤشر $\hat{P}_X$ (وهو يساوي $- i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) يؤثر في الـــدالات ψ_n

وإن كانت نتيجة هذا التأثير ظهور نفس الدالة ψ_n مـــضروبة بمقـــدار ثابت . فإن في مثل هذه الحالة ستكون دالات ذاتية ولكن عدم ظهورها يعني أنها ليست دالات ذاتية ولنرى كالآتي :

$$\hat{P}\,\psi_n = -\,i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[\left(\frac{2}{\partial}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a}\right]$$

$$= -\,i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\cos\frac{n\pi x}{a}$$

وهكذا يتضح أن ψ_n ليست دالات ذاتية للمؤثر $\hat{P}_X$.

ثانيًا – نوجد معدل القيمة باستخدام معادلة (51) وكما يلي :

$$<\hat{P}_X>_{av} = \frac{\int_O^a \psi_n\,\hat{P}_X\,\psi_n\,dx}{\int_O^a \psi_n^2\,dx}$$

ونحسب البسط فقط لأن المقام يساوي واحدًا لدالات متناسقة (انظر الفرضية الأولى) :

$$<\hat{P}_X>_{av} = \int_O^a\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a}\right]\left[-\,i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\cos\frac{n\pi x}{a}\right]dx$$

$$= -\,i\hbar\left(\frac{2n\pi}{a^2}\right)\int_O^a \sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\,dx$$

$$=\left(-\frac{2i\hbar\,n\pi}{a^2}\right)\left(\frac{a}{2n\pi}\right)\left[\sin^2\frac{n\pi x}{a}\right]_0^a = 0$$

وهذا يشير إلى أن عددًا كبيرًا في القياسات لـ $\hat{P}_X$ على أنظمة متماثلة سيعطي معدل قيمة للعزم تساوي صفرًا .

وهناك عدد آخر من الفرضيات ولكننا سنكتفي بالفرضيات الأربع المذكورة أعلاه حيث ستكون كافية من أجل اشتقاق والحصول على خواص العديد من أنظمة ميكانيكا الكم . ومن بين أنظمة ميكانيكا الكم البسيطة هي :

نظام جسيم حر **Free Particle**

وجسيم في صندوق **particle in a box**

والمهتز التوافقي **Harmonic oscillator** والدوار الصلب **Rigid Rotator** وذرة الهيدروجين وإلخ . وسوف نتطرق إلى تطبيقات الفرضيات على بعض من هذه الأنظمة .

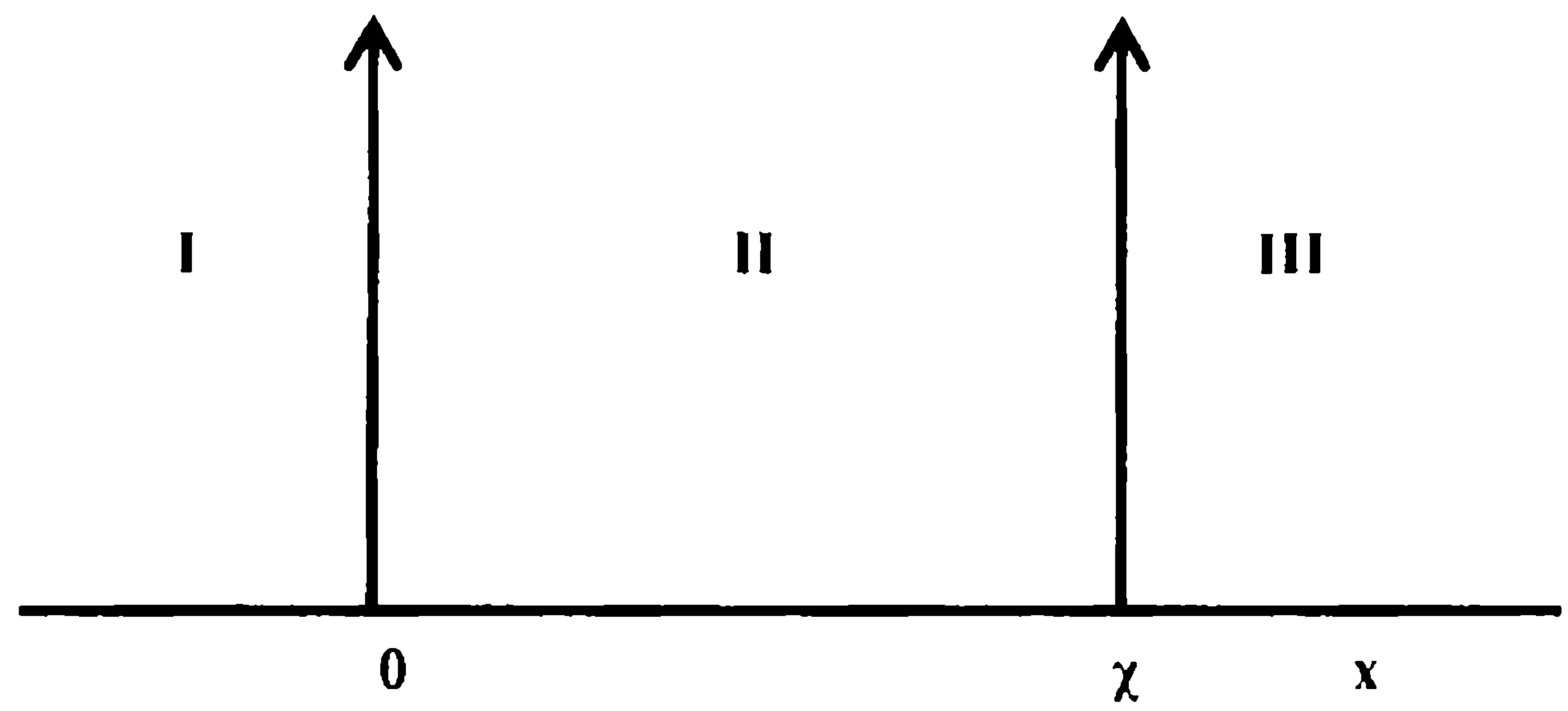
جسيم في صندوق :

إن أبسط الأنظمة ذات الأهمية الفيزيائية هو ذلك لجسيم مجبر على الحركة في منطقة محددة من الفراغ وقد أخذنا هذه المنطقة المحددة على أساس أنها صندوق متوازي المستطيلات أبعاده الثلاث هي **c, b, a** . إن تحديد منطقة حركة الجسيم في الفراغ يتم بجعل الطاقة الكامنة خارج تلك المنطقة تساوي ∞ (ما لانهاية) .

أما الطاقة الجهد ضمن المنطقة المذكورة أعلاه فهي ثابتة (وقد أخذت على أساس أنها تساوي صفرًا عند كل نقطة من مسار الجسيم ما عدا النقاط الحدودية أي عند نقاط تلاقي أضلاع الصندوق .

والآن إذا استخدمنا النظام الإحداثي الديكارتي وجعلنا مركزه عند أحد رؤوس الصندوق . عندئذ ستكون المحاور **Z, Y, X** ممتدة على طول أضلاع الصندوق **c, b, a** على التوالي .

ولننظر أولاً في حركة جسيم ذي كتلة **m** مجبر على الحركة في اتجاه واحد . وليكن الاتجاه **x** ومثالاً على هذا النظام هو إلكترون مجبر على حركة في رابطة بين ذرتين والشكل التالي يوضح طاقة الجهد لمثل هذا النظام .



طاقة الجهد لجسيم في صندوق (وعلي محور واحد)

والآن ندون سلوك طاقة الجهد كالآتي :

تكون $V_{(x)} = 0$ عندما تكون $0 < x < a$.

وتكون $V(x) = \infty$ عندما تكون $x \leq$ أو $x \geq$.

والآن سوف ننظر في الحالات ذات طاقة (هـذه الحـالات تـسمي الحالات المستقرة **stationary state**) ولهذه الحالات يتم إيجـاد الـدالات الموجية ψ وذلك بحل معادلة شرودنجر **(50)** والتي نكتبهـا لهـذا النظـام بالصيغة التالية :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - V)\psi = 0 \qquad \dots (52)$$

ولنأخذ أولاً احتمال وجود الجسيم خارج الـصندوق حيـث $V = \infty$ وتصبح المعادلة أعلاه كالآتي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - \infty)\psi = 0 \qquad \dots (53)$$

وبما أن **E** هي بوضوح صغيرة جدًا بالمقارنة بـ ∞ لـذا سـتهمل وتأخذ المعادلة أعلاه الشكل التالي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} \infty \psi \qquad \dots (54)$$

وهكذا يتضح بأنه لا توجد دالة (محددة وأحادية القيمة وبالإمكان تكامل مربعها) يمكنها أن تناسب معادلة (54) وهذا يعني أن $\psi = 0$ خارج الصندوق وبالتالي فإن احتمالية إيجاد الجسيم في تلك المنطقة تساوي صفرًا ($\psi^2 dx = 0$) . وهذا هو ما نتوقعه .

أما الآن فنأخذ افتراض وجود الجسيم داخل الصندوق حيث $V = 0$ وهنا تصبح معادلة شرودنجر (52) كما يلي :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\,\psi \qquad \dots (55)$$

ولأجل حل هذه المعادلة . نحتاج إلى دالة معينة عند إجراء التفاصيل لها مرتين ستعطينا مرة الدالة نفسها ولكنها ستكون مضروبة بكمية ثابتة ولنجرب الدالة الثانية :

$$\psi_{(x)} = A \sin \alpha x \qquad \dots (56)$$

حيث A α هما ثابتان .

وإذا أجرينا تفاضلاً لمعادلة (56) مرتين نسبة إلى x فإننا سنحصل على :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\alpha^2 A \sin \alpha x$$

$$= \alpha^2 \psi \qquad (\text{حيث إن } \psi = A \sin \alpha x) \qquad \dots (57)$$

وعند مقارنة معادلتي (55) و (57) فإننا سنرى بأن معادلة (56) هي الحل لمعادلة (55) عندما يكون :

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad \dots (58)$$

ولحد الآن لم نضع أية قيود على القيم المسموحة بـ E في المعادلة الأخيرة ، وعلى أية حال فهناك قيود على الحلول عند حافات الصندوق ،

حيث $\psi = 0$ وحسب الفرضية الأولى من أن الدالة يجب أن تكون أحادية القيمة وهذا يعني أنه عند $x = a , x = 0$ (أي عند الحافات) يكون :

$$\psi_{(x)} = \psi_{(o)} = 0 \quad \dots (59)$$

$$\psi_{(x)} = \psi_{(a)} = 0 \quad \dots (60)$$

القيد المعطى في معادلة (59) لا يضيف لنا شيئًا جديدًا . ولكن لنـر ماذا يحدث عندما نستخدم القيد الحدودي في معادلة (60) .

$$\psi_{(a)} = A \sin \alpha a = 0 \quad \dots (61)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تكون صحيحة فقط عندما يكون :

$$\alpha a = n\pi \qquad (\text{حيث إن } n = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots (62)$$

والآن عند التعويض عن α من معادلة (62) في معادلة (58) ينتج لنا :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \dots (63)$$

وبما أن $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ لذا تصبح المعادلة (63) بالشكل التالي :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 mE}{\hbar^2}$$

ومنها نحصل على :

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \dots (64)$$

(يسمى n بعدد الكم **qnantum number**) والمعادلة (64) أعلاه توضح بأن الطاقة ستمتلك فقط قيمًا منفصلة **discrete values** وهكذا ففي مسائل ميكانيكا الكم ، يؤدي تطبيق الشروط أو القيود الحدودية على حلول معادلة شرودنجر إلى ظهور أعداد الكم .

والتي بدورها تحدد الطاقة لقيم منفصلة . والآن نرجع إلى معادلة (56) ونعوض فيها عن α من معادلة (62) لنحصل على :

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad \dots (65)$$

ولنحاول إيجاد الثابت A . ومن أجل عمل هذا نستخدم شرط التناسق المعطي في الفرضية الأولى :

وينص هذا الشرط على " أن احتمالية إيجاد الجسيم في مكان ما من الفراغ يساوي واحدًا " . وفي مثالنا هنا يكون هذا الفراغ ممثلاً بإبعاد الصندوق على اعتبار أن الجسيم غير مسموح له أن يكون خارجه . وهكذا نكتب :

$$1 = \int_0^a |\psi|^2 \, dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \qquad \dots (66)$$

وعند الاستعانة بالعلاقة الجبرية التالية :

$$\sin^2 x = \frac{1}{2} \left(1 - \cos 2x \right)$$

يمكننا عندئذ تبسيط معادلة (66) كالآتي :

$$1 = \frac{|A|^2}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right)_0^a$$

$$= \frac{|A|^2}{2} (a)$$

وعندئذ سيكون :

$$|A| = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \qquad \dots (67)$$

إن ثابت التناسق A يمكن أن يأخذ $-\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2}$ أو $+\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2}$

ولكن الشائع هو تبني الجذر التربيعي الموجب . وهكذا فإن النتائج النهائية لجسيم مجبر على الحركة في اتجاه واحد داخل الصندوق وتحت جهد $V = 0$ هي :

$$E_X = \frac{n_X^2 h^2}{8ma^2} \quad (a)$$

$$\Psi_{(X)} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a} \qquad \ldots (68)$$

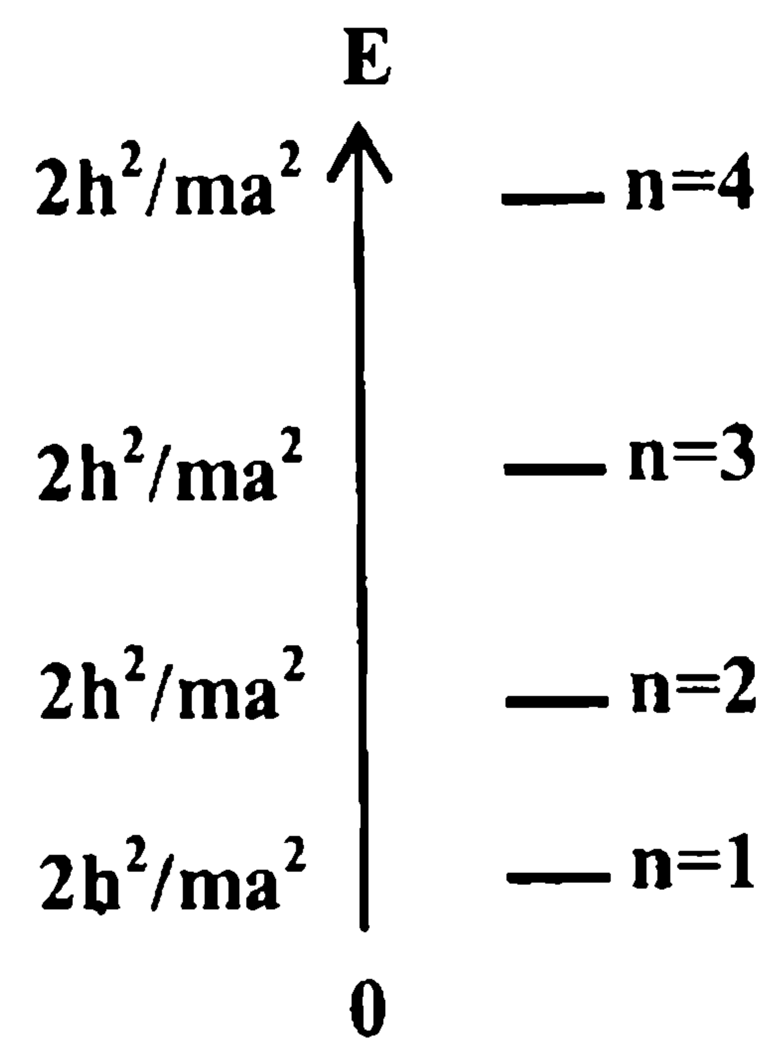
وعند النظر في معادلة الطاقة E_x السابقة يمكننا أن نستنتج أنه كلما زادت قيمة **a** فإن الطاقة الحركية **E** ستقل (لأن طاقة الجهد صفر).

وإذا كانت جميع العوامل الأخرى ثابتة ، فإنه كلما كبرت المنطقة التي يتحرك فيها الإلكترون فإنه سيمتلك طاقة حركية أقل . فإذا كلما زاد التحدد في منطقة حركة الإلكترون (**mor localized**) . فإنه سيمتلك طاقة حركية أكبر .

وكما هو معروف أن انخفاض طاقة نظام زيادة ثباتية أو استقرارية **stability** ذلك النظام . وهكذا فإن الإلكترونات العائدة لمنطقة محددة ستعمل على جعل النظام أقل استقرارية من تلك الإلكترونات في نظام لها حرية الحركة فوق منطقة أكبر (**delocalized**) ومن الأمثلة على النوع الأخير هو حركة الإلكترونات في الجزيئات العضوية الأورمانية .

المقارنة بين صورتي ميكانيكا الكم والميكانيكا الكلاسيكية :

أولاً – فالجسيم وفقاً للصورة الكلاسيكية يمكنه التحرك هنا وهناك في الصندوق وبأي طاقة غير سالبة القيمة ، أي أن **E** كلاسيكيًا تأخذ أي عدد من صفر وصاعدًا أما الطاقة **E** وفقًا لميكانيكا الكم فإنها تقبل فقط القيم المعطاة بالمعادلة **(64)** لاحظ الشكل التالي :



فالطاقة إذن هي مكممة تأخذ قيما محددة منفصلة في ميكانيكا الكم في حين تكون مستمرة في الميكانيكا الكلاسيكية .

ثانيًا – إن أقل طاقة **minimum energy** وفقًا للصورة الكلاسيكية تساوي صفرًا ولكن في ميكانيكا الكم يمتلك الجسيم في الصندوق أقل طاقة تساوي $\frac{h^2}{8ma^2}$ وهي أكبر من صفر وهذه الطاقة تسمى طاقة النقطة صفر (**zero-point energy**) .

كما أن ظهور هذه القيمة هو نتيجة متوقعة من مبدأ اللادقة لهايزنبرج :

فلو افترضنا أن الجسيم يمكنه أن يمتلك طاقة تساوي صفرًا ، وبما أن طاقة الجسيم داخل الصندوق جميعها طاقة حركية فهذا يعني أن سرعته v_x وبالتالي ضغطه $P_x = mv_x$ سوف يساوي صفرًا أيضًا .

ومن هذا يتضح أننا عندنا ضغط محدد بدقة ويساوي صفرًا وبالتالي فإن اللادقة في الضغط ΔP_x سوف تساوي صفرًا . ووفقًا لمبدأ اللادقة المعطى في معادلة **(18)** ستكون اللادقة في الموقع Δx مساوية ∞ .

ولكننا نعرف أن الجسيم هو في مكان ما بين $x = 0$, $x = a$ لذا فإن Δx لا يمكنها أن تتجاوز a وعلى هذا الأساس لا يمكن للطاقة أن تساوي صفرًا لجسيم في صندوق .

ولنتأكد من مبدأ اللادقة للحالة المستقرة **ground state** التي لها $n = 1$ وهي أقل حالة طاقية . ولنأخذ $\Delta x = a$. أما طاقة الحالة المستقرة هنا تكون جميعها طاقة حركية (على اعتبار أن طاقة الجهد تساوي صفرا) أي أن :

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{1}{2}mv_X^2 = \frac{m^2v_X^2}{2m} = \frac{P_X^2}{2m}$$

ومنها نحصل على :

$$P_X = \pm \frac{h}{2a}$$

وهي تعود إلى حركة الجسيم إلى اليمين أو إلى اليسار .

وعندئذ تعطى اللادقة في الضغط Δp_x كالآتي :

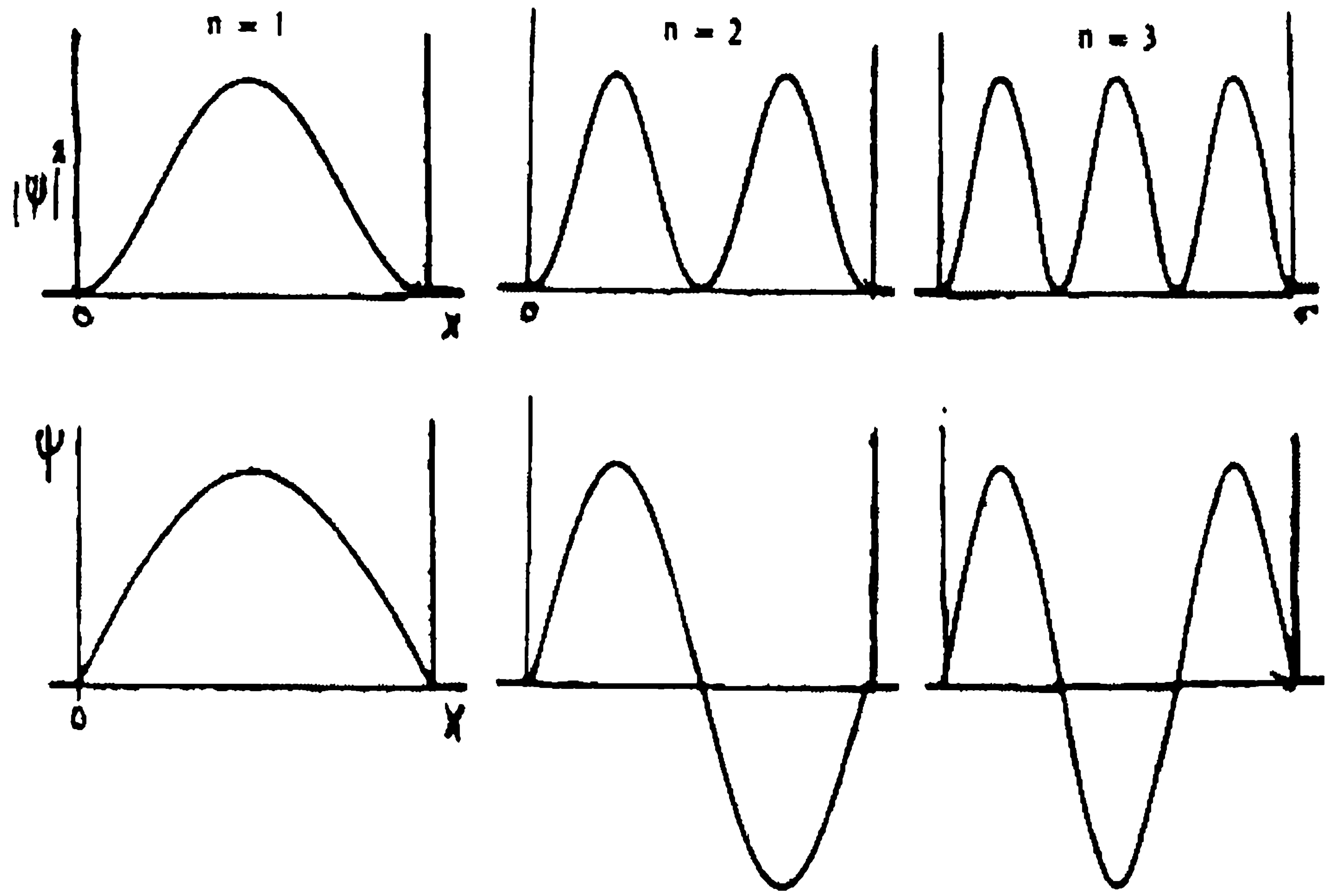
$$\Delta P_X = \frac{h}{2a} - \left(-\frac{h}{2a}\right) = \frac{h}{a}$$

وإن حاصل ضرب اللادقة في الموقع الضغط هو :

$$\Delta_X \Delta_{PX} = a.\frac{h}{a} = h \qquad \dots (69)$$

وهذه المعادلة في توافق مع معادلة مبدأ اللادقة (18) .

ثالثًا - إن الشكل التالي يعطي تمثيلاً تخطيطيًا للدالات الموجية ψ وتراكيز الاحتمالية $|\psi^2|$ للحالات المستقرة الثلاث الأولى وهي الحالات التي لها : $(n = 1, 2, 3)$ لجسيم في صندوق ومازلنا نعمل باتجاه واحد :



الدالات الموجبة وتراكيز الاحتمالية لأقل ثلاث حالات مستقرة لجسيم في صندوق

وفقًا للتصور الكلاسيكي تكون جميع المواقع لجسيم في صندوق محتملة بالتساوي أي أن تراكيز الاحتمالية يكون منتظما ومتجانسا على عكس ما يظهره ميكانيكا الكم ، حيث إن تركيز الاحتمالية هو غير منتظم ولكنه يظهر تذبذبات **Oscillations** .

وعند الحد الذي فيه تكون أعداد الكم **n** الواصفة للنظام كبيرة جدًا تقترب التذبذبات في $|\psi^2|$ من بعضها البعض أكثر فأكثر وبالتالي تصبح بدرجة من التقارب يصعب تمييزها أي أننا سنصل إلى نتيجة مماثلة لتلك الكلاسيكية ذات تركيز الاحتمالية المنتظم .

رابعًا – إن النقطة التي عندها تصبح الدالة المجية صفرًا تسمى العقدة **node** وإن عدد العقد يزداد بمقدار **1** لكل زيادة في **n** .

ولقد أبدت وجهة النظر الكلاسيكية دهشة كبيرة حــول وجــود العقــد فـــي الدالات :

فمثلاً لحالة 2 = n يصعب إدراك كيف يمكن أن يتواجد الجسيم في النـــصف الأيسر من الصندوق أو في نصفه الأيمن .

وما ينبغي ذكره هنا هو التأكيد علـــى أن ســـلوك المايكروســـكوبية كالإلكترونات لا يمكن تفسيره بدلالة نماذج يمكـــن للـــشخص تـــصورها إن تخيلها وسنكتفي بهذا القدر من المقارنـــة بـــين صـــورتي ميكانيكـــا الكـــم الكلاسيكي . ولنأخذ بعضا من الأمثلة :

مثـــــال (٨) :

احسب الطاقة بين أقل مستويين طاقيين (n = 1 , n = 2) الكل مما يلي :

أ- كرة كتلتها **50 g** تتحرك على طريق طوله **100 m** .

ب- دقيقة ألفـــا (أي نـــواة الهيليـــوم) المتحركـــة فـــي أنبوبـــة المعجـــل طولها **10 m** .

ج- إلكترون في رابطـــة طولهـــا $1.5\ A^{o}$ (1.5×10^{-19} m) وثـــم قـــارن بين النتائج .

الحـــل :

أ- نستخدم معادلة (64) .

$$E_1 = \frac{(1)^2\,(6.626 \times 10^{-34}\ Js)^2}{8(50 \times 10^{-3}\ kg)(100\,m)^2} = 1.097 \times 10^{-70}\ J$$

$$E_2 = 2^2\ E_1 = 4.388 \times 10^{-70}$$

ب- كتلة دقيقة ألفا نحصل عليها من :

$$m = \frac{M}{N} = \frac{4 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.66 \times 10^{-26}\ kg$$

والآن نجد E_1 , E_2 بنفس الطريقة في (أ) :

$$E_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(0.66 \times 10^{-26} \text{ kg})(10 \text{ m})^2} = 8.26 \times 10^{-44} \text{ J}$$

$$E_2 = 4E_1 = 33.0 \times 10^{-44} \text{ J}$$

ج) $$E_1 = \frac{(1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.5 \times 10^{-10})^2} = 2.68 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_2 = 4E_1 = 10.7 \times 10^{-18} \text{ J}$$

ويتضح مما تقدم أعلاه بأن المسافات الطاقية بين المستويات ذات الأهمية هي فقط المبينة في (ج) . في حين تكون أ و ب صغيرة جدًا .

فإذا حولنا الطاقات من وحدات جول بالجزيء (الناتجة أعلاه) إلى وحدات جول بالمول فإن E_1 , E_2 في (ج) تعطي كالآتي :

$$E_1 = 2.68 \times 10^{-18} \text{ J / molecule} = (2.68 \times 10^{-18})(6.023 \times 10^{23}) =$$
$$= 1.61 \times 10^{6} \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_2 = 10.7 \times 10^{-18} \text{ J / molecule} = 6.44 \times 10^{6} \text{ J mol}^{-1}$$

وبالمقارنة مع الطاقة الحرارية **RT , Thermal energy** عند درجة حرارة الغرفة (أي إنها $RT = 2.48 \times 10^{3}$ J mol^{-1}) يتبين أن الطاقات التي تخص جسيمات صغيرة محددة لمناطق صغيرة هي التي تكتسب أهمية في القياسات والتشخيص .

مثـــــال (٩) :

أوجد الطول الموجي للضوء المنبعث عندما يقفز جسيم (في صندوق وعلى اتجاه واحد) كتلته 1×10^{-27} g من $n = 2$ إلى $n = 1$ علمًا بأن $a = 3A^{o}$.

الحـــــل :

إن ربط معادلة (5 – 4) : $E_2 - E_i = h\nu$ بالمعادلة (64) يعطي :

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} - \frac{1^1 h^2}{8ma^2}$$

ومنها نحصل على :

$$\nu = \frac{3h}{8ma^2}$$

وبما أن $\lambda = \frac{c}{\nu}$ إذن سيكون :

$$\lambda = \frac{8ma^2c}{3\lambda} = \frac{8(1 \times 10^{-27}\ g)(3 \times 10^{-8}\ cm)^2\ (3 \times 1010\ cm^{-1}\ s)}{3(\ 6.626 \times 10^{-27}\ erg.s\ )}$$

$$= 1 \times 10^{-5}\ cm = 1000\ \overset{o}{A}$$

لقد تطرقنا حتى الآن لحركة الجسيم في الصندوق على اتجاه واحد . ولنحاول الآن أخذ هذا النظام على الاتجاهات الثلاث وكما يلي :

إن معادلة شرودنجر لهذا النظام (حيث V داخل الصندوق تـساوي صفرا) نكتب بالشكل التالي :

$$-\ \frac{h^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{\ell x^2} + \frac{\ell^2\psi}{\ell y^2} + \frac{\ell^2\psi}{\ell Z^2}\right) = E\psi \qquad \ldots (70)$$

وهذه معادلة تفاضلية جزيئيـــة بثلاثـــة متغيـــرات ولأجـــل حلهـــا نـــستخدم طريقـــة فـــصل المتغيـــرات **separation of variables** ولنحاول استخدام البديل التالي :

$$\psi = X(x)Y(y)Z(z) \qquad \dots (71)$$

حيث إن التفاضل الجزئي لهذه المعادلة يعطي :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\ell^2\psi}{\ell x^2} &= X^a(x)Y(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2\psi}{\ell y^2} &= X(x)Y^a(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2\psi}{\ell z^2} &= X(x)Y(y)Z^a(z) \end{aligned}\right\} \qquad \dots (72)$$

(حيث تعني $Xa(x)$ المشتقة الثانية أي $\frac{\ell^2\psi}{\ell x^2}$ وهكذا)

وعند تعويض معادلة (72) في معادلة (70) ومـــن قـــسمة طرفـــي المعادلة الناتجة على $X(x)Y(y)Z(z)$ فسنحصل على :

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2mE}{h^2} = 0 \qquad \dots (73)$$

وهذه هي متطابقة تكـــون صـــحيحة لجميـــع قـــيم z, y, x ويمكـــن فصلها إلى ثلاث :

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{2mE_X}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2mE_Z}{\hbar^2} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \dots (74)$$

وكما هو واضح من أعلاه . إننا من أجل تحقيق المتطابقة فقد حللنـــا الحد الثابت $\frac{2mE}{\hbar^2}$ وذلك بكتابة E بالشكل التالي :

$$E = E_x + E_y + E_z \qquad \dots (75)$$

وإن كـــل معادلـــة فـــي (74) هـــي نفـــس معادلـــة شـــرودنكر انظر معادلة (55) لجسيم في صندوق وعلى اتجـــاه واحـــد . وعلـــى هـــذا الأساس يمكننا أن نكتب :

$$X(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \quad E_X = \frac{n_X^2 h^2}{8ma^2} \qquad \dots (76)$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \qquad \dots (77)$$

$$Z(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin \frac{n_Z \pi z}{c}, \quad E_Z = \frac{n_Z^2 h^2}{8mc^2} \qquad \dots (78)$$

وبالتالي فإن :

$$\psi = X(x)\, Y(y)\, Z(z)$$

$$= \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \sin = \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_Z \pi z}{c} \qquad \dots (79)$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_X^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_Z^2}{c^2}\right) \qquad \dots (80)$$

وعندما تكون حافات الصندوق متساوية الأطوال أي أن : $a = b = c$ فمعادلتي (79) , (80) تكتب كالتالي :

$$\psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \sin = \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_Z \pi z}{c} \qquad \dots (81)$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}, (n_X^2 + n_y^2 + n_Z^2) \qquad \dots (82)$$

إن أعداد الكم n_x , n_y , n_z تتغير بـــصورة مـــستقلة عـــن بعـــضها البعض وإن الحالة للجسيم فـــي الـــصندوق يـــتم تحديـــدها بإعطـــاء قـــيم لـــ n_x , n_y , n_z .

فمـــثلاً لأقـــل حالـــة طاقيـــة (طاقـــة النقطـــة صـــفر حيـــث يكـــون $n_x = n_y = n_z = 1$) لجـسيم فـــي صـــندوق حافاتـــه متـــساوية الأطوال ، تصبح المعادلة (82) كالآتي :

$$E_{(1.1.1)} = \frac{3h^2}{8ma^2} \qquad \dots (83)$$

وهكذا فإن أقل حالة طاقية $\psi(1,1,1)$ تمتلك طاقة تـساوي $\frac{3h^2}{3ma^2}$

أما الحالات $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$ فكل منهـا تمتلـك طاقة تساوي $\frac{3}{4}\frac{h^2}{ma^2}$ وبالرغم من كون هذه الحـالات states لهـا نفـس الطاقة إلا أنها حالات مختلفة .

حيث مع $n_x = 2, n_y = 1 , n_z = 1$ نحـصل علـى دالـة موجيـة تختلف عن تلك التي تمتلك . $n_x = 1 , n_y = 2 , n_z = 1$

وعند النظر فـي الـشكل الـسابق نـرى أن الحالـة $\psi(2,1,1)$ تمتلك كثافة احتمالية لإيجاد جسيم مساوية إلى صفر عنـد $x = \frac{a}{2}$ ولكننـا نرى عند هذه المنطقة أقصى احتمالية بالنسبة للحالة $\psi(1,2,1)$.

إن التعبيـرين حالـة state ومـستوى طـاقي energy level لهـا معنيين مختلفين في ميكانيكا الكم . فالحالة المستقرة تحـدد بواسـطة الدالـة الموجية ψ . وإن كل دالة موجية ψ مختلفة تمثل حالة مختلفة أما المستوى الطاقي فيحدد بواسطة قيمة الطاقة . وإن كل قيمـة طاقـة مختلفـة تمثـل مستوى طاقي مختلف .

فالحـالات الـثلاث $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$. لجسيم في صندوق جميعها تعود إلى نفس المستوى الطاقي $\frac{3h^2}{4ma^2}$.

ويقال عن المستوى الطاقي الذي يعود لأكثر من حالة بأنه منحل أو قابل للانحلال **degenerate** وإن عدد الحالات المختلفة العائدة لنفس المستوى يمثل درجة الانحلال لذلك المستوى الطاقي . وفي حالتنا هذه فإن المستوى $\frac{3h^2}{4ma^2}$ هو ثلاثي الانحلال .

إن الانحلال في مسألة جسيم في صندوق يظهر عندما نأخذ أبعاد الصندوق على أساس أنها متساوية . وعادة ينشأ الانحلال من التماثل **symmetry** للنظام .

ولابد أن نشير إلى أن معالجتنا لموضوع جسيم في صندوق كان الهدف منها هو إعطاء صورة توضيحية لبعض الفكر الأساسية لميكانيكا الكم.

البـــاب الرابــع

المهتز التوافقي في كيمياء الكــم

المهتز التوافقي :

يعتبر موضوع المهتز التوافقي على اتجاه واحد نموذجًا مفيدًا لمعالجة تذبذبات **vibrations** جزيئة ثنائية الذرة . والآن نبدأ بالمعالجة الكلاســيكية لهذا الموضوع قبل تطبيق مبادئ ميكانيكا الكم لها .

ولننظر في جسيم كتلته **m** يتحرك في اتجاه واحــد ومنجــذبًا نحــو المركز الإحداثي بواسطة قوة **F** متناسبة مع مقدار إزاحته **x** مــن المركــز الإحداثي : $F = - kx$ حيث **k** يسمى ثابت القوة .

وعندما تكون **x** موجبة فإن القوة ستكون في الاتجاه ($- x$) . ولكن عندما تكون **x** سالبة فإن **F** تكون في اتجاه ($+ x$) .

إن هذا النوع من القوى يمكن تمثيله بواسطة التغير في طاقة الجهد ، أي :

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

(حيث **V** هي طاقة الجهد) . وبذا سيكون عندنا :

$$F = -kx = -\frac{dV}{dx}$$

ومنها نحصل على :

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \qquad \dots (84)$$

وحسب قانون نيوتن الثاني $F = ma^2$ يمكننا كتابة الآتي :

$$ma^2 \equiv m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

أو نكتب :

$$\frac{d^3x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x \qquad \dots (85)$$

وهذه هي معادلة تفاضلية لحركة توافقية بسيطة ، حلها سيكون كالآتي :

$$x(t) = A\sin\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} t \qquad \dots (86)$$

إن أقصى وأدنى قيمتين لدالة الجيب هما (1 + , 1 -) وهذا يعني أن الإحداثي **X** يهتز إلى الخلف إلى الأمام بين (A + , A -) هـــي ســـعة أو متسع **Amplitude** الحركة .

إن دورة المهتز (**r**) هي الزمن اللازم لإكمـــال دورة واحـــدة فـــي التذبذب . وهي تساوي مقلوب تردد المهتز **v** .

والآن لدورة واحدة في التذبذب فإن دالة الجيب في معادلة **(86)** يجب أن تزداد بـــ 2π لأن 2π هي دورة دالة الجيب . وعندئذ تحقق الدورة الآتي:

$$\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tau = 2\pi \qquad \dots (87)$$

ومنها نحصل على :

$$\tau = 2\pi\left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} \qquad \dots (88)$$

أما تردد المهتز (**v**) فيكون :

$$\nu = \frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \qquad \dots (89)$$

أما الآن فسنركز اهتمامنا على معالجة ميكانيكا الكم لهذا الموضوع .
ولنكتب أولاً الدالة الهاملتونية لها وكالتالي :

$$H = T + V$$

$$H = \frac{1}{2m} P_X^2 + \frac{1}{2} kx^2 \qquad \dots (90)$$

ويصبح المؤثر الهاملتوني عندئذ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar 2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \qquad \dots (91)$$

أما معادلة شرودنجر فتكتب كما يلي :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right)\psi = E\psi$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{1}{2} kx^2\right]\psi = 0 \qquad \dots (92)$$

ولأجل إيجاد الطاقات والدالات الموجية الممكنة يجب أن نحل معادلة (92) وحل هذه المعادلة يتضمن معالجة رياضية معقدة ليس ضروريًا علينا الدخول في تفاصيلها وسنكتفي بذكر النتائج وهي :

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \qquad \dots (93)$$

حيث v هو عدد الكم يأخذ قيما غير سالبة (أي أن : ... ,3 ,2 ,1 ,0 = v) أما v التردد المعطى في معادلة (89) والطاقة هنا تكون مكممة quantized . وإن مستويات الطاقة متباعدة عن بعضها البعض بالتساوي .

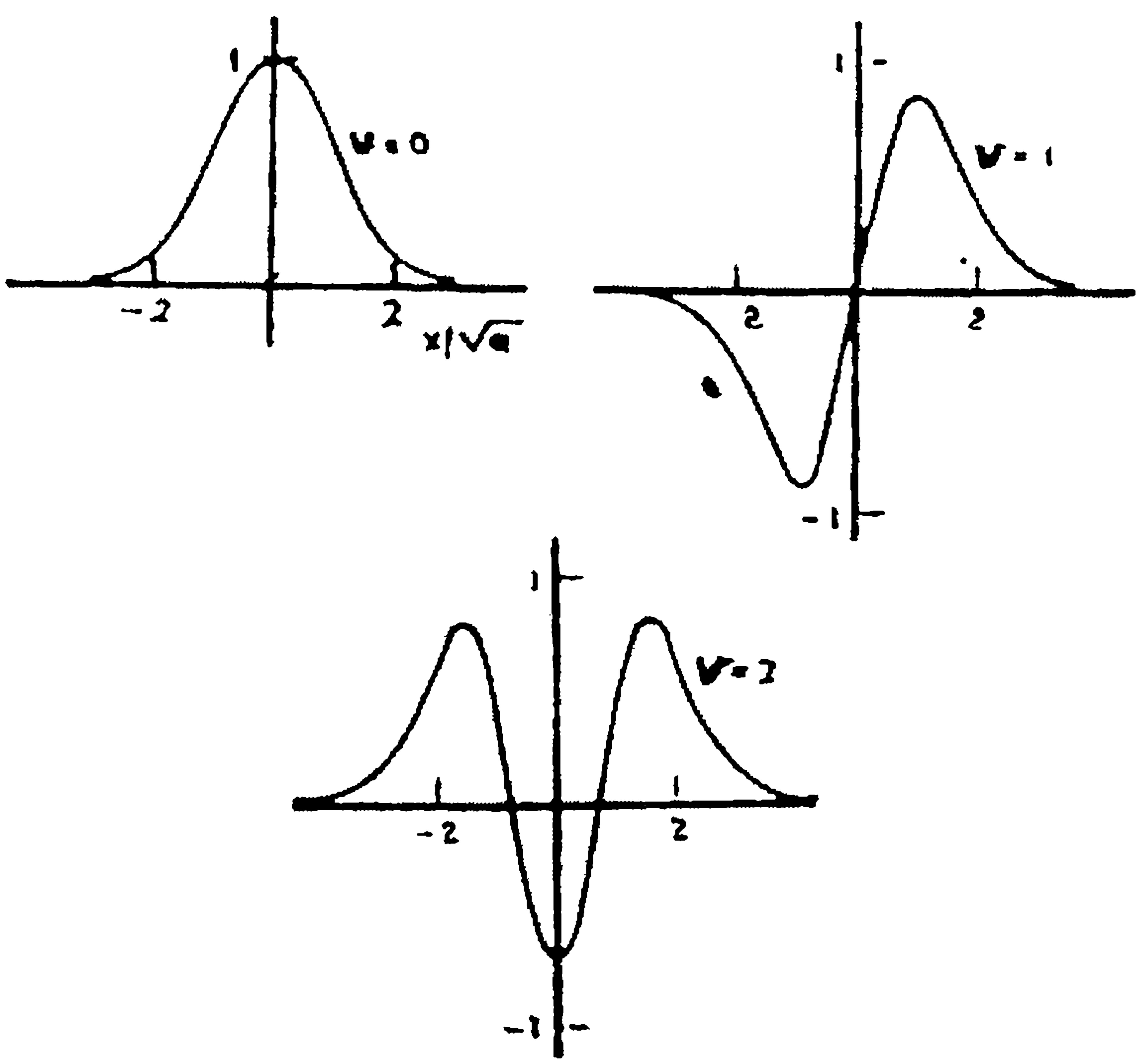
وإن طاقة النقطة صفر (E_0) تساوي $\frac{1}{2} h\nu$ (حيث يكون : v = 0 أما الدالات الموجية فهي تأخذ صيغا تحوي الحد $e^{-\alpha x^2} / 2$ مضروبًا بمعتد الحدود ذات الدرجة v

(حيــــث إن $\alpha = 2\pi\nu m / h$) ونـــذكر هنـــا فقـــط صـــيغا أقـــل ثلاث دالات موجية :

$$\left.\begin{aligned} \psi_0 &= (\alpha / \pi)^{1/4} e^{-\alpha x 2}\, 2 \\ \psi_1 &= (4\alpha^3 / \pi)^{1/4} x e^{-\alpha x 2}\, 2 \\ \psi_2 &= (\alpha / 4\pi)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x 2}\, 2 \end{aligned}\right\} \quad \dots (94)$$

(إن الرموز السفلية على ψ تمثل قيم ν) .

والشكل التالي يعطي الدالات الموجية لأقل ثـــلاث حـــالات للمهتـــز التوافقي (أي للحالات حيث: $\nu = 0, 1, 2$) .

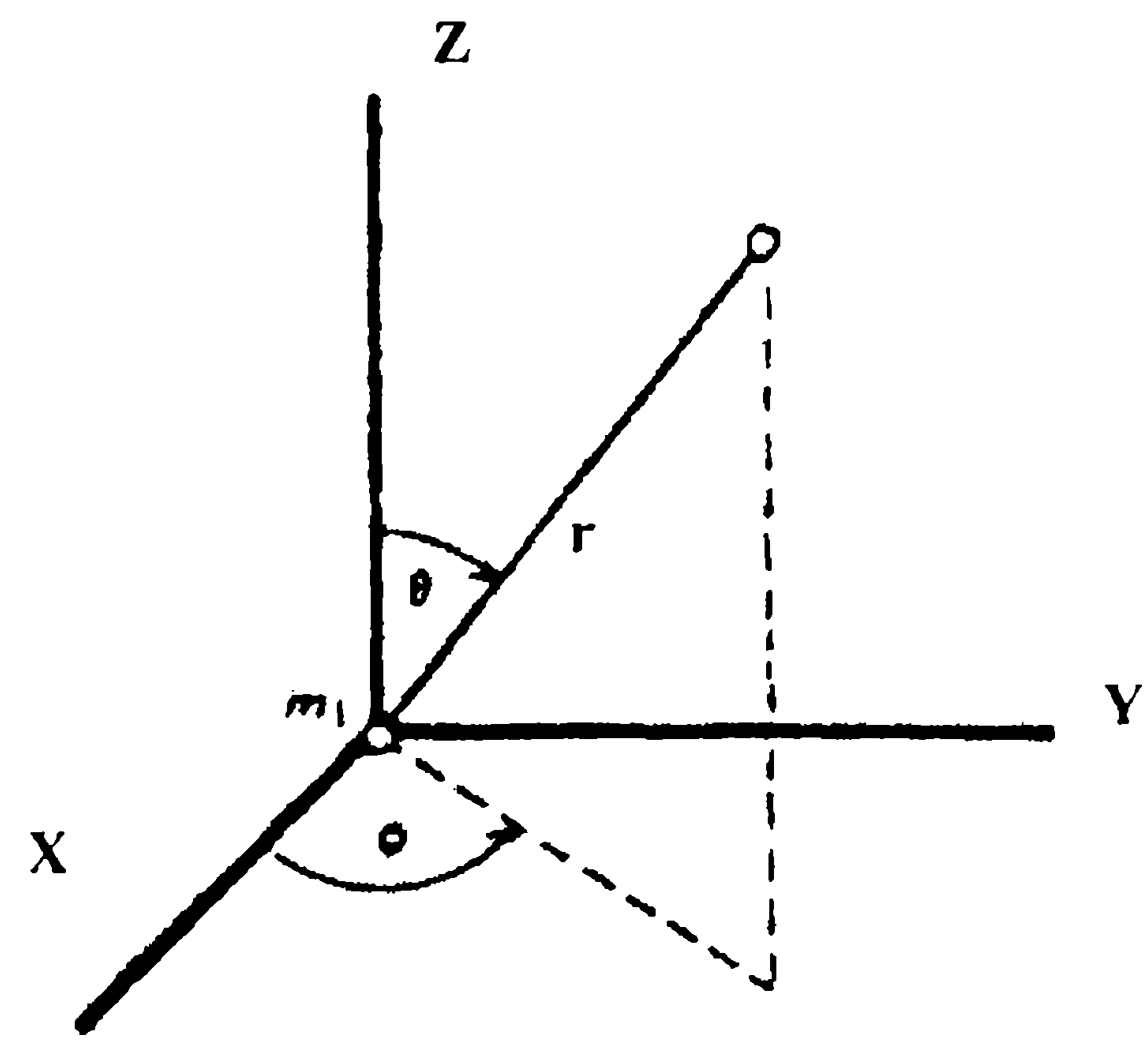


الدالات الموجية لأقل ثلاث حالات للمهتز التوافقي (الحالات لها $\nu = 0.1.2$)

وكما هو واضح مع مسألة الجسيم في صندوق يتضح من الشكل أعلاه أن عدد العقد يزداد بمقدار **1** لكل زيادة في عدد الكم **v** .

الدوار الصلب ثنائي الجسيم :

يتضمن هذا الدوار جسيمين لهما كتلة m_1 , m_2 تفصلهما مسافة ثابتة كما هو مبين في الشكل التالي هذه المسألة لها أهمية في مناقشة أطياف الجزيئات الثنائية الذرة والحركة الدورانية للجزيئة .



الدوار الصلد الثنائي الجسيم

إن طاقة هذا النظام هي كليًا حركية حيث إن طاقة الجهد تساوي صفرًا ، ولأجل بناء معادلة شرودنجر لهذا النظام نحتاج أن نعرف صيغة المؤثر الهاملتوني ، وهذا يتطلب أن نجد أولاً تعبير الطاقة الحركية ومن ثم تحويل هذا التعبير الكلاسيكي إلى صيغة مؤثر ميكانيكا الكم . ويكون من الأنسب استخدام الإحداثيات القطبية الكروية في حل هذه المسألة .

الطاقة الحركية للجسيم الأول بدلالة الإحداثيات القطبية تكتب كالآتي :

$$T_1 = \frac{m_1 r_1^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (95)$$

وللجسيم الثاني نكتب الطاقة الحركية كالتالي :

$$T_2 = \frac{m_2 r_2^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (96)$$

وعندئذ نكتب الطاقة الحركية الكلية بالشكل التالي :

$$T = T1 + T2 = \frac{m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right] \qquad \dots (97)$$

حيث إن **I** هو عزم القصور الذاتي **moment of inertia** ويساوي $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ ومن أجل تحويل ملحوظ الطاقة الحركية المعطي في معادلة **(97)** إلى صيغة مؤثر ميكانيكا الكم يتطلب هذا أن نعبر عـن معادلـة **(31)** بدلالة ضغوط مناسبة P_θ , P_ϕ . ولإنجاز هذا نستخدم تعريفي دالة لاجـرنج **(31)** والضغط **(38)** وهما :

$$L(q, q) = T(q) - V(q)$$

$$P = \frac{\partial L}{\partial q}$$

ومنها سنحصل على :

$$P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = I\theta \qquad \dots (98)$$

$$P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = I\sin^2\theta(\phi) \qquad \dots (99)$$

وعند التعويض عن θ , ϕ في معادلة (97) بما يساويهما من معادلتي (98) و (99) سينتج لنا :

$$T = \frac{1}{2I}\left(P_\theta^2 + \frac{P_\phi^2}{\sin^2\theta} \right) \qquad \ldots (100)$$

وهذه المعادلة يمكننا تحويلها إلى مؤثر ميكانيك الكم وذلك بوضع $\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$ عن P_ϕ , $\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ عن P_ϕ وعلى أية حال إذا قمنا بذلك هكذا سنواجه مشكلة هي أن المؤثر الناتج يكون غير هيرميني ولكن عند ضرب الحدود داخل الأقواس في معادلة (100) بواسطة $\frac{\sin\theta}{\sin\theta}$. وذلك قبل إجراء التحويل فسوف نتغلب على تلك الصعوبة وستكون النتيجة كالتالي :

$$T = \frac{1}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta} P_\phi (\sin\theta) P_\phi + \frac{P_\phi^2}{\sin^2\theta} \right] \qquad \ldots (101)$$

وبهذا سيكون مؤثر الطاقة الحركية بالشكل التالي :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar 2}{2T}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \qquad \ldots (102)$$

وعندئذ نكتب معادلة شرودنجر بالصيغة التالية :

$$\frac{-\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \qquad \ldots (103)$$

إن حل هذه المعادلة يشتمل على قسط كبير من العمليات الرياضية المعقدة وسوف نكتفي هنا بذكر النتائج فقط :

$$E_{rot} = l\,(\,1 + 1\,\frac{\hbar^2}{2I} \qquad (l = 0,1,2,\ldots \text{ حيث })$$

إن E_{rot} هي الطاقة الدورانية أما **l** فهو عـــدد الكـــم ويأخـــذ قيمـــا صحيحة موجبة أو صفر .

أما الدالات الموجية الدورانية ϕ_{rot} فهي :

$$\phi_{rot} = \Theta_{l.m}(\theta)\oplus_{m}(\phi) \qquad \ldots (105)$$

حيث إن $\Theta_{l.m}(\theta)$ هي دالة لـــ θ والتي يعتمد شكلها على عـــددي الكم **m, l** أما $\oplus_{m}(\phi)$ فهي دالة لـــ θ وإن شـــكلها يعتمـــد علـــى عـــدد الكم **m** وبصورة عامة ، إن الدالة الموجية لحركة داخلية لنظام ذي جـــسمين هي دالة لإحداثيات ثلاثة .

ولكن في نظامنا هنا كانت المسافة بين الجسمين ثابتة لذا فـــإن ψ_{rot} ستكون دالة لإحداثين θ, ϕ فقط . وبما أنه يوجد إحداثيان فإنه يوجد عدد كم هما **m , l** وإن القيم الممكنة لـــ **m** هي :

$$m = -l, -l+1, -l+2, \ldots l-1, l$$

فمثلاً إذا كان $l = 2$ فإن : $m = -2, -1, 0, 1, 2$

ولقيمة معلومة من **l** يوجد $2l + 1$ من قيم لـــ **m** .

الباب الخامس

ذرة الهيدروجين والعزم الزاوي في كيمياء الكم

ذرة الهيدروجين :

ذرة الهيدروجين هي أبسط الأنظمة الذرية . وسوف ننظر هنا إلى ذرة الهيدروجين للأينوات الشبيهة بالهيدروجين (مثل He^{+} , Li^{2+} وغير ذلك) على أساس أنها مجموعة واحدة .

وهذه تختلف بعضها عن البعض الآخر فقط بعدد شحنتها النووية وهي تمتلك نواة شحنتها $+ Ze'$ ، وتكون **Z** للهيدروجين مساوية واحد ، وكتلة **M** وإلكترونا شحنته $- e'$ وكتلته **m** .

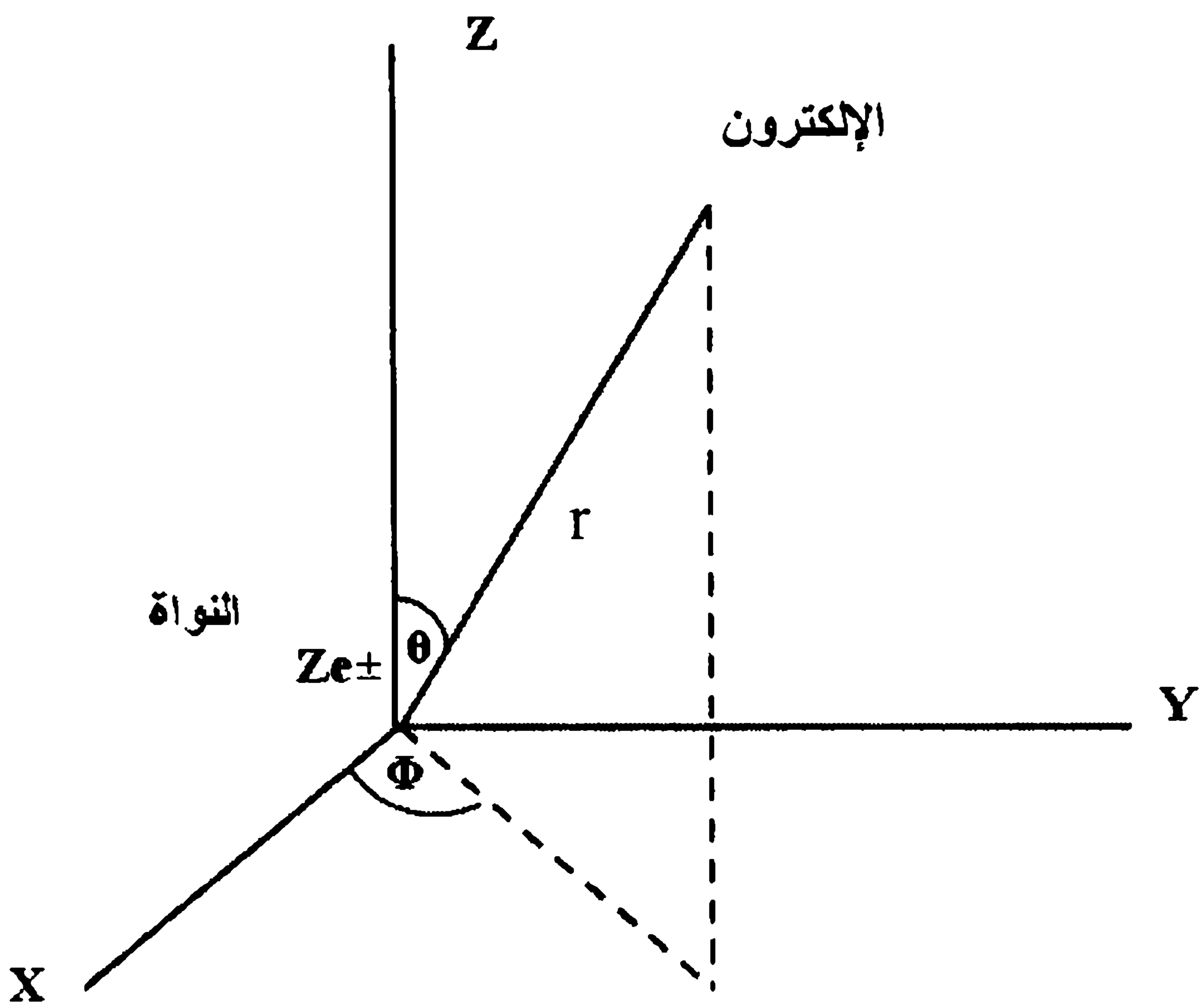
إن وجود الفتحة فوق **e** أعلاه تشير إلى وحدات جاوس (جم سم ثا) ونكتب هنا شحنة البروتون :

$$e' = 4.8032 \times 10^{-10} \text{ start } C , e = 1.6022 \times 10^{-19} C$$

حيث إن النظام المذكور أعلاه هو موضح بالشكل التالي حيث يكون مركز النظام الأحداثي عند النواة .

أما الكتلة المصححة **reduced mass** μ لذرة الهيدروجين فتساوي تقريباً لكتلة الإلكترون حيث إن كتلة النواة (**M**) تساوي **1846** مرة لكتلة الإلكترون **e** وبالتالي فإن μ :

$$\mu = \frac{mM}{m + M} = \frac{m \quad (1846\ m)}{m + (1846\ m)} = \frac{1864\ m}{1846} \approx m$$



نظام الإحداثيات الكروية لموضوع ذرة الهيدروجين وأشباه الهيدروجين

وبهذا يمكننا تقريب صورة النظام إلى ذلك النظام الذي فيه يتحرك إلكترون في مجال متماثل كروي ناشئ من النواة عند مركز النظام الإحداثي والآن سنعمل على تركيب معادلة شرودنجر لهذا النظام :

إن طاقة الجهد هنا هي طاقة الجذب بين الإلكترون والنواة وتكتب :

$$V = - \frac{Ze'^2}{r} \qquad \ldots (106)$$

حيث r هي المسافة بين النواة والإلكترون . وعندئذ نكتب المؤثر الهاملتوني كالتالي :

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze'^2}{r} \qquad \ldots (107)$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالصيغة التالية :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze'^2}{r} \right) \psi = 0 \qquad \ldots (108)$$

ومن أجل حل هذه المعادلة ينبغي أولاً تحويلها إلى صيغة إحداثيات قطبية كروية حيث يسهل حلها بدلالة الإحداثيات القطبية ومن ثم تطبيق طريقة فصل المتغيرات عليها ، أما الدالات الموجية المسموحة الناتجة فتمتلك الصيغة التالية :

$$\psi = R_{n.l}(r)(\Theta)_{l.m}(\theta)\phi_m(\Phi) \qquad ...(109)$$

وبما أنه توجد ثلاثة متغيرات ، فإن الحلول ستتضمن على ثلاثة أعداد كم هي :

عدد الكم الرئيسي **Principle quantum number , n**

عدد الكم الزاوي **Angular – momentum quantum number , *l***

عدد الكم المغناطيسي **magnetic quantum number , m**

ولدالات ψ مقبولة تتحدد قيم أعداد الكم كالتالي :

$$n = 1, 2, 3, 4, ...$$
$$l = 0, 1, 2, 3, ..., (n - 1)$$
$$m = -l, -l + 1, ..., l - 1, l$$

إن العامل نصف القطري **radial factor** , $R_{n,l}(r)$ في المعادلة (109) هو دالة للمسافة r وطبيعته تعتمد على عددي الكم n , l في حين يعتمد العامل الزاوي ثيتا $(\hat{H})_{l.m}(\theta)$ ، **theta factor** على m , l وإن العامل الزاوي فاي $\Phi_m(\Phi)$ ، **phi factor** يعطي بـ :

$$\Phi_m(\Phi) = (2\pi)^{-1/2}\, e^{im\Phi} \qquad ...(110\text{-}5)$$

حيث إن : $i = \sqrt{-1}$

وغالباً ما تستعمل الحروف لتحديد قيمة l لاكترون كما بالجدول التالي :

قيمــــة	٠	١	٢	٣	٤	٥
الحرف المستخدم	s	p	d	f	g	h

إن قيمة n توضع قبل الحرف المدونة أدناه أما قيمة m فتوضـــع أســفلها .

فمثلا يشير 2s إلى حالة $n = 2$, $l = 0$

وإن $2p_{-1}$ تشير إلى حالة $n = 2$, $l = 1$, $m = -1$

إن حل معادلة شرودنجر (108) يعطي أيـضاً مـستويات الطاقـة المسموحة التالية :

$$E = \frac{-\mu z^2 E'^4}{2n^2 \hbar^2} = - \frac{Z^2}{n^2} \quad \frac{e'^2}{2a} \qquad \ldots (111)$$

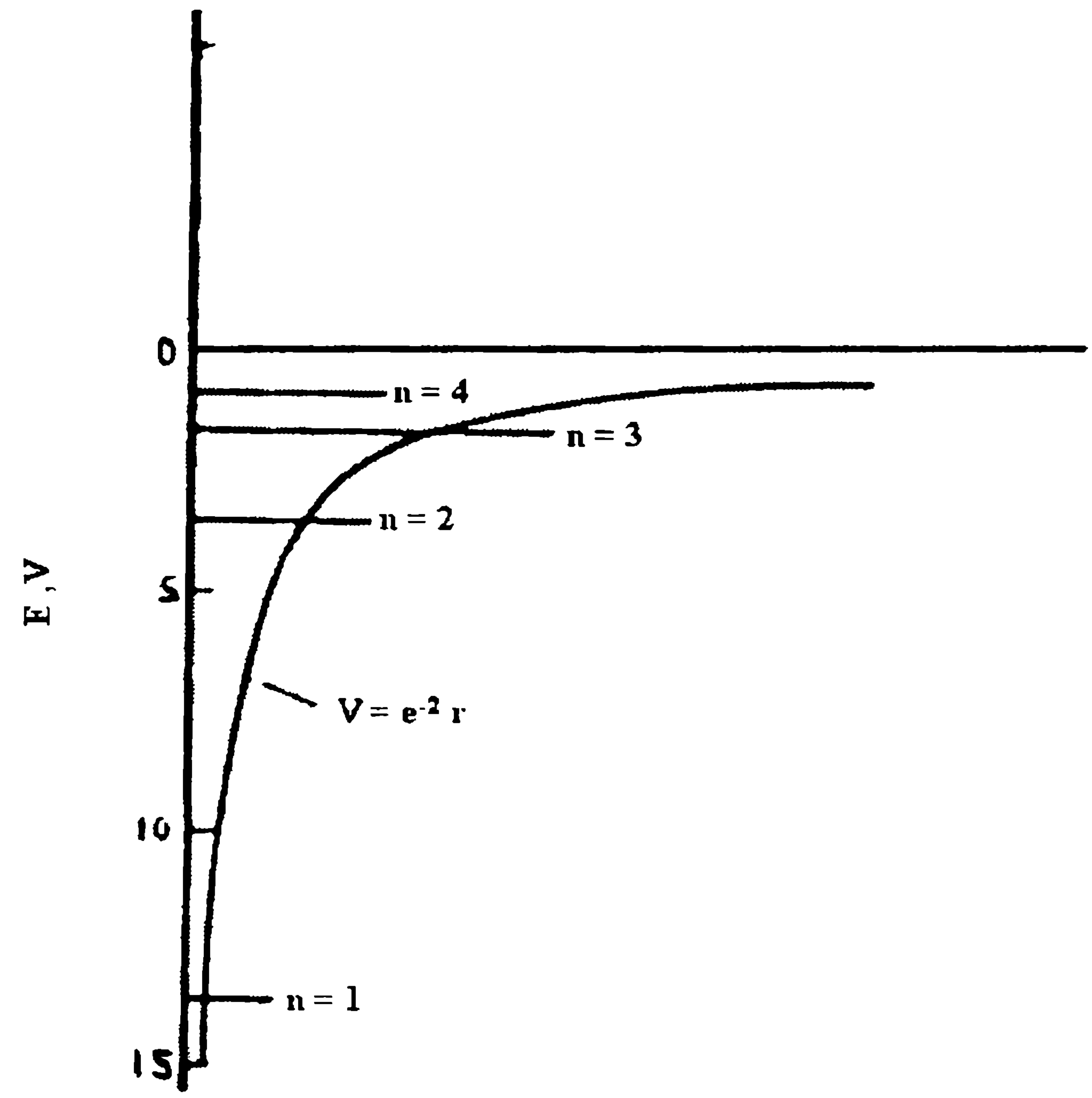
حيث إن : $a \equiv \frac{\bar{\hbar}}{ue'^2}$

كما أن $n = 1 , 2 , 3 , \ldots.$ وكذلك تكون جميع قيم $E \geq 0$ مسموحة وهي تعود إلى ذرة متأينة .

فعندما تكون المسافة بين الإلكترون والنواة لانهائية لها (أي $r = \infty$) فإن دالة طاقة الجهد $\frac{Ze'^2}{r}$ في معادلة (107) ستأخذ المستوى حيث الطاقـة صفر . وهكذا فالحالات التي فيها يبقي الإلكترون مرتبطاً أو منجذباً للنـواة فهي تمتلك طاقات سالبة .

وإن طاقات الحالة الارتباطيـة هـذه هـي معطـاة فـي المعادلـة (111) أما الشكل التالي فيوضح بعـض المـستويات الطاقيـة المـسموحة ودالة طاقة الجهد .

إن a الموجودة في معادلة (111) لها أبعاد الطول ولذرة الهيدروجين فإنها تساوي $0.5295\ A^o$ بعد التعويض عن القيم العددية لـــ $\mu , e'^2 , \hbar^2$ وإذا استبدلنا الكتلة المصححة μ في تعريف a بـــ كتلة الإلكترون m فإننا سنحصل على نصف قطر بوهر a_0 .



المستويات الطاقية ودالة طاقة الجهد لذرة الهيدروجين

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5392 \ A^0 \qquad \dots (112)$$

حيث a_0 هو نصف قطر بوهر لمدار $n = 1$ دائري في نظرية بوهر .

وإذا جعلنا $Z = 1 , n = 1$ في معادلة (111) فإننا سنحصل على طاقة الحالة المستقرة E_{gs} لذرة الهيدروجين :

$$E_{gs} = - \frac{e'^2}{2a} = - \frac{(4.803 \times 10^{-10} \ stat C)^2}{2(0.5295 \times 10^{-8} \ cm)} = -2.179 \times 10^{-11} \ erg$$

وإذا أردنا حساب E_{gs} بوحدات دولية فنستخدم $e' = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0^{1/2}}$ حيث ε_0 هي سماحية الفراغ permittivity of vacuum وتساوي $8.854 \times 10^{1-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$ وكالآتي :

$$E_{gs} = - \frac{(1.6022 \times 10^{-19}\, C)^2}{4\pi (8.854 \times 10^{-12}\, C^2\, J^{-1}\, m^{-1})^2 (0.5295 \times 10^{-10}\, m)}$$

وبما أن :

$$= -2.179 \times 10\text{-}18\ J$$

$$1\ ev = 1.6022 \times 10^{-19}\ J = 1.6022 \times 10^{-12}\ erg\ .$$

عندئذ تكون :

$$E_{gs} = - \frac{e'^2}{2a} = -\ 13.6\ ev \qquad \dots (113)$$

إن | E_{gs} | هي أقل طاقة مطلوبة لإزالة الإلكترون من ذرة الهيدروجين وهي تمثل طاقة التأين لذرة الهيدروجين هو 13.6 eV ويمكننا الآن كتابة معادلة المستويات الطاقية (111) بالصيغة التالية :

$$E = -\left(\frac{Z^2}{n^2}\right) (13.6\ eV) \qquad \dots (114)$$

ويسمي العلماء في مجال كيمياء الكم نظام وحدات جديد يسمى بالوحدات الذرية **atomic units** الذي تعطى فيه الطاقات بوحدات الهارتري **hartree** والمسافات بالبور **Bohr** وتعرف هذه الوحدات كما يلي :

$$1\ bohr \equiv a_0 = 0.5292\ A^o$$

$$1\ hartree \equiv e'^2 / a_0 = 27.212\ eV\ .$$

وبذلك فإن E_{gs} للذرة H تساوي ½ hartree - عندما تؤخذ a على أساس أنها تساوي a_0 .

والآن نرجع إلى الدالات الموجية في معادلة (109) ونذكر هنا بعضا من العوامل $R_{n,l}\ (r)$, (θ) $\Theta_{l,m}$ الأولى في الدالات الموجية لذرة الهيدروجين حيث $Z = 1$ المعطاة في معادلة (109) .

$$R_{1,2} \equiv R_{1s} = 2\,(1/a)^{3/2}\, e^{-r/a}$$

$$R_{2,0} \equiv R_{2s} = \left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{2,1} \equiv R_{2p} = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \frac{r}{a}\, e^{-r/2a}$$

$$R_{3,0} \equiv R_{3s} = \frac{2}{27} \left(\frac{1}{3a}\right)^{3/2} \left[27 - \frac{18\,r}{a} + 2\left(\frac{r}{a}\right)^{2}\right] e^{-r/3a}$$

$$R_{3,1} \equiv R_{3p} = \frac{1}{81(3)^{1/3}} \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/3a}$$

$$\Theta_{0,0} \equiv \Theta_{s0} = 1/\sqrt{2}$$

$$\Theta_{1,0} \equiv \Theta_{P0} = (3/2)^{1/2} \cos\theta$$

$$\Theta_{1,\pm 1} \equiv \Theta_{P+1} = \Theta_{P-1} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} \sin\theta$$

$$\Theta_{2,0} \equiv \Theta_{d\,0} = \left(\frac{5}{8}\right)^{1/2} (\cos^{2}\theta - 1)$$

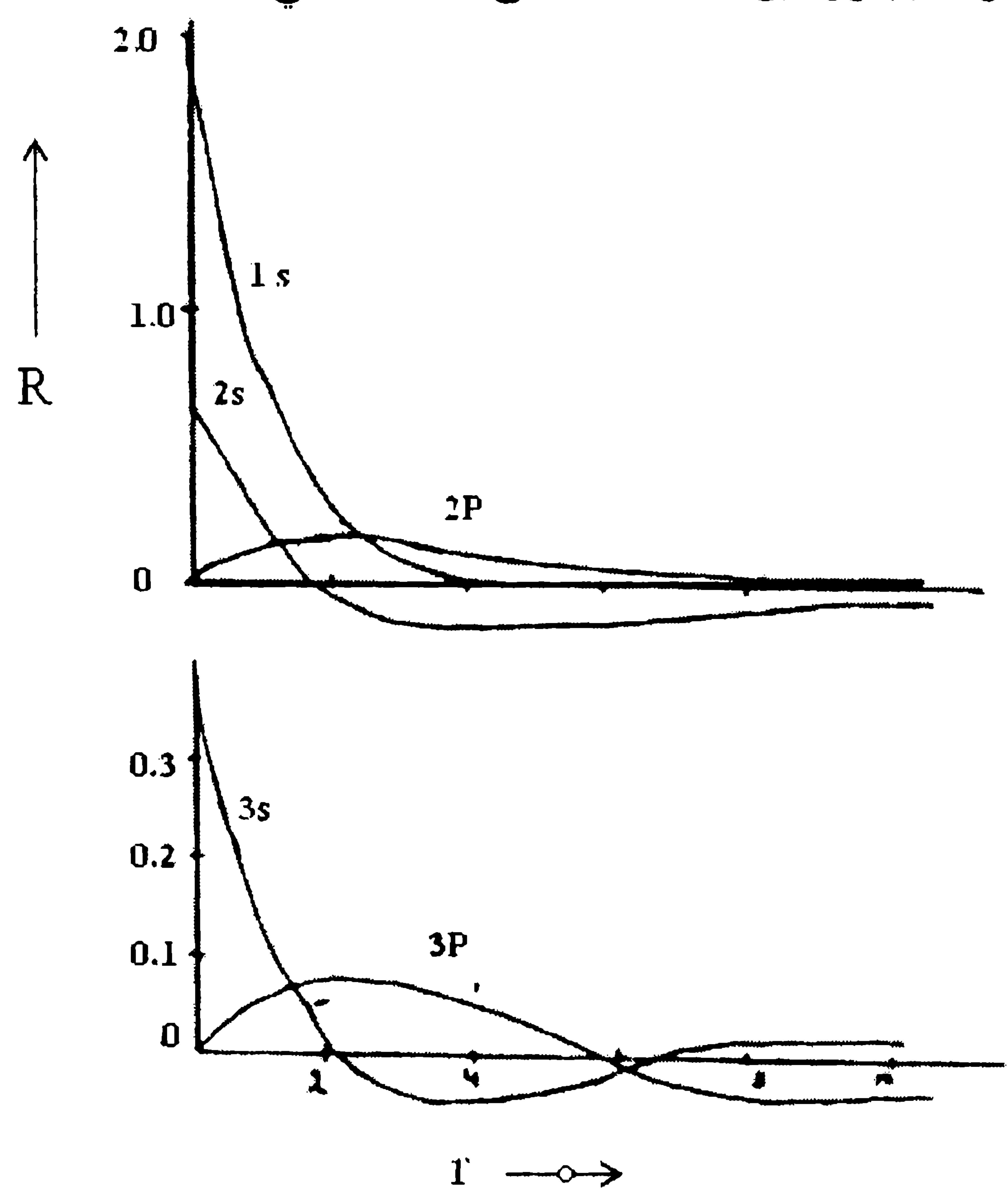
$$\Theta_{2,\pm 1} \equiv \Theta_{d+2} = \Theta_{d-1} = \left(\frac{15}{4}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta$$

$$\Theta_{2,\pm 2} \equiv \Theta_{d+2} = \Theta_{d-2} = \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} \sin^{2}\theta$$

أما العامل الزاوي فاي ($\Phi_m(ø)$) فيتعين من معادلة (110) وبالنسبة لحالات s (حيث $l = 0$) فإن معادلة (110) تعطي عامل فاي المقـدار $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

وبالتالي فإن العامـل الـزاوي (أي : $\Phi_m(\o)$ (θ) $\Theta_{l,m}$ لحـالات s يساوي المقدار $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ وهو لا يعتمد على θ , Φ وبذا فـإن الـدالات ψ لحالات s تعتمـد فقـط علـى r وبالتـالي يقـال عنهـا بأنهـا متماثلـة كروياً spherically symmetric .

أما لحالات $l \neq 0$ فإن العامل الزاوي لا يساوي كميـة ثابتـة ، وأن Φ ليست متماثلة كرويـاً وإذا رسـمنا $R_{n,l}$ (r) مقابـل r للحـالات n =1,2,3 لذرة الهيدروجين فسنحصل على الشكل التالي:



الدالات القطرية للحالات n = 1,2,3 لذرة الهيدروجين (حيث إن r هي لوحدات a)

وفـــي هـــذا الـــشكل نلاحـــظ أن $R_{n,l}\ (r)$ (وبالتـــالي ψ) لا تساوي صفرا عند النواة (الأصـــل حيـــث $r = 0$) لحـــالات s . وكـــذلك نلاحظ من الشكل المثبت أنفا أن عدد العقـــد هـــو $n - l - 1$ (ولا يكـــون بضمنها العقد $r = 0$, $r = \infty$)

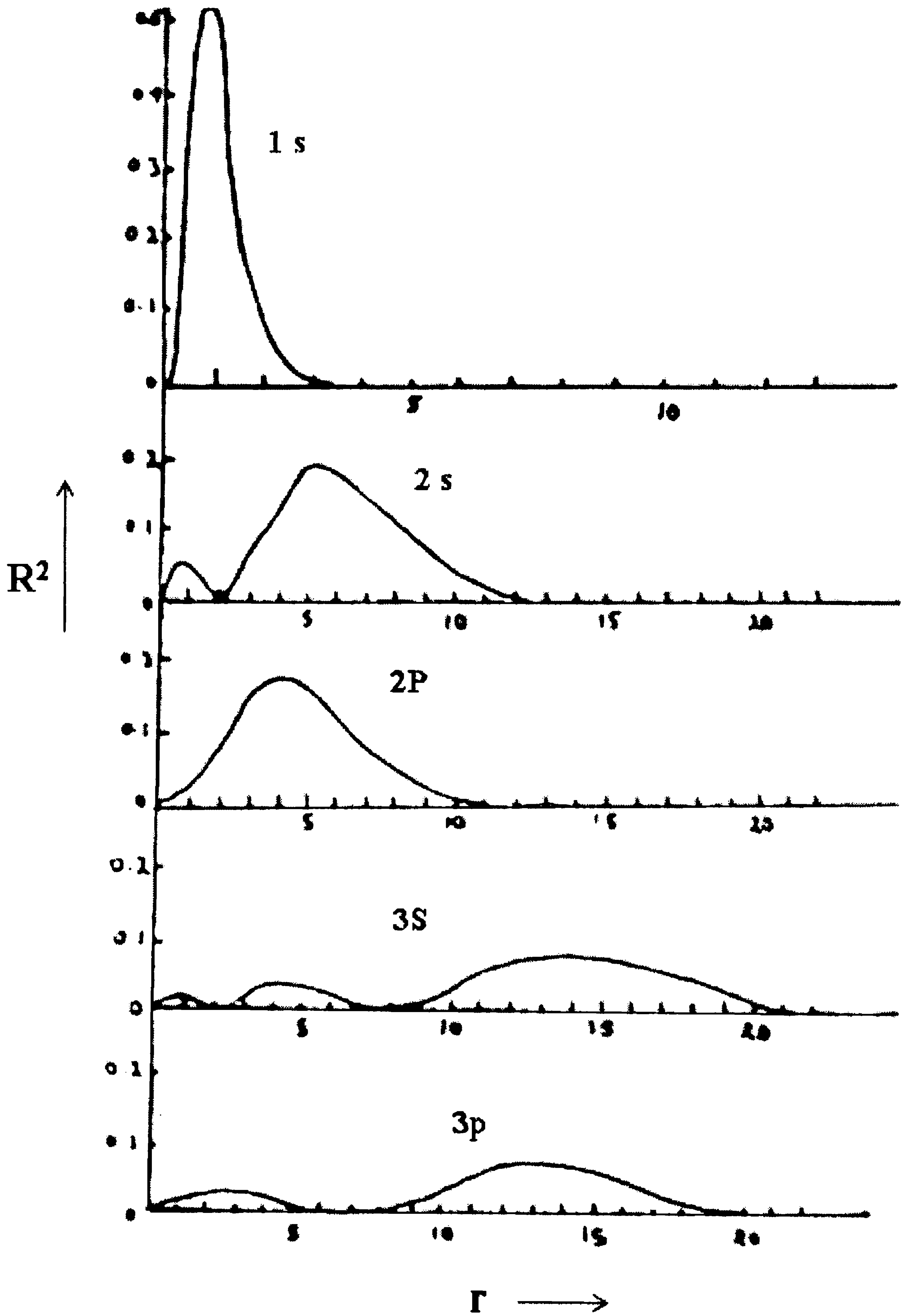
ومن المفيـــد هنـــا أن تعـــرف احتماليـــة إيجـــاد إلكتـــرون عنـــد مسافة معينة r من النـــواة ولأجـــل عمـــل ذلـــك نرســـم دالـــة الاحتماليـــة r^2R^2 مقابل r وكمـــا هـــو مبـــين فـــي الـــشكل التـــالي حيـــث إن معـــدل المسافة 'r للإلكترون من النواة يعطى بالمعادلة التالية :

$$r' = \int \psi^* r \psi \, d\tau = \int_0^x [\, R_{n,l}\,(r)\,]^2\, r^3\, dr$$

وبالنـــسبة لـــذرة الهيـــدروجين (Z = 1) فـــي أقـــل حالـــة (حيـــث إن : $n = 1$ ، $l = ٠$) يكون معدل المسافة كما يلي :

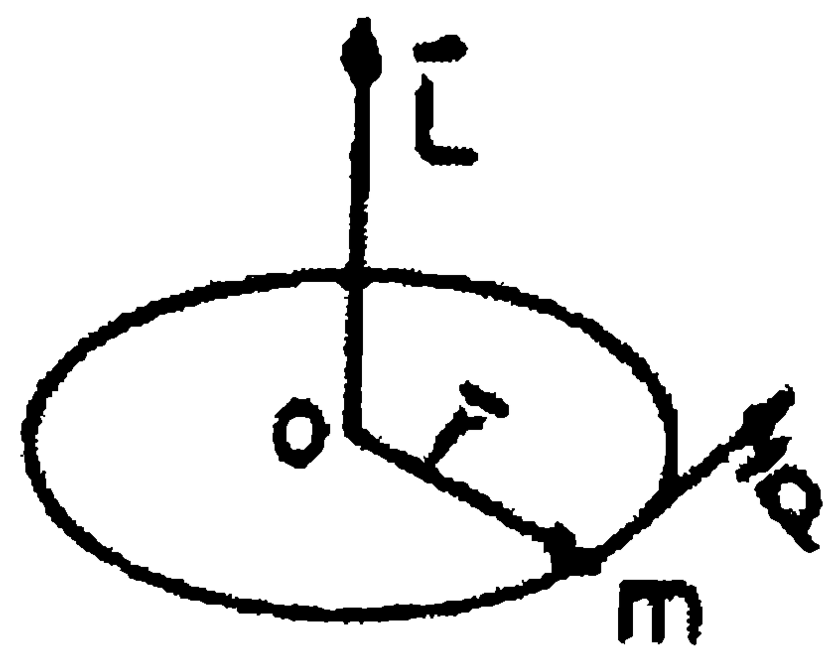
$$r' = \frac{4}{a^3} \int_0^x e^{-r/a}\, r^3\, dr = \frac{4}{a^3} \left[3! \left(\frac{a}{2} \right)^4 \right] = \frac{3}{2}\, a$$

أي أن معدل المسافة لإلكترون من النواة هي ثلاثة أنـــصاف قطـــر المدار الأول في نظرية بوهر القديمة لذرة الهيدروجين .


1 s
2 s
2P
3S
3p
R²
r
0.2
0.1
0
5
10
15
20

العزم الزاوي Angular momentum :

إن أي جسيم في حركة على خط منحن سيصاحبه عزم زاوي $\vec{L}$ كما هو مبين في الشكل التالي :



العزم الزاوي $\vec{L}$ المصاحب لجسيم كتلته m يتحرك حول O أما $\vec{P}$ فهو العزم الخطي

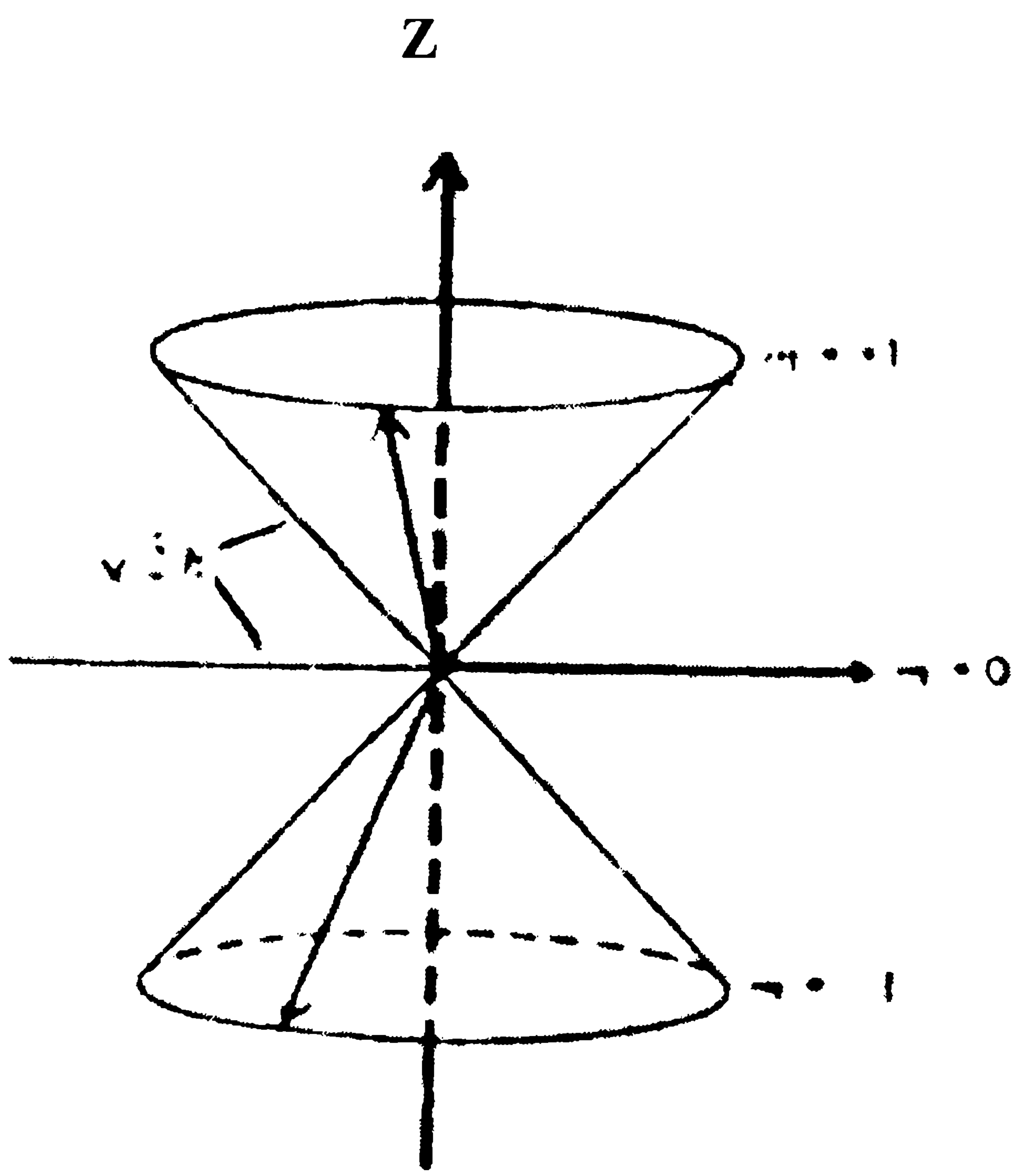
حيث $\vec{r}$ هو المتجه من مركـــز أو أصـــل النظـــام الإحـــداثي إلـــى الجسيم . أما $\vec{P}$ فهو العزم (الخطي) للجسيم ويـــساوي ســـرعة الجـــسيم في كتلته . أما $\vec{L}$ فهو العزم الـــزاوي للجـــسيم واتجاهـــه يكـــون عموديـــاً علي كل من $\vec{r}$ ، $\vec{P}$.

وفي ميكانيكا الكم يوجد نوعان من العـــزم الـــزاوي همـــا العـــزم الـــزاوي المـــداري **orbital angular momentum** (وهـــو مماثـــل العزم الزاوي $\vec{L}$ المذكور أعلاه) ويعود إلى حركة الجسيم فـــي الفـــراغ . والنوع الثاني هو العزم البرمي **Spin angular momentum** وهو نتيجـــة لبرم الجسيم حول محوره .

وإن عددي الكم m , l يرتبطـــان بـــالعزم الـــزاوي للإلكتـــرون . وقـــد وجـــد أن مقـــدار عـــزم الإلكتـــرون الـــزاوي المـــداري $\vec{L}$ حـــول النواة يساوي $\hbar \; [\, l(l+1)\,]^{1/2}$.

وإن مقدار مركبة $\vec{L}$ حول المحور Z (أي L_z) تساوي $m\hbar$. إن مقدار عزم الإلكترون الزاوي المداري لحالات s (حيث $l = 0$) يساوي صفراً ولحالات P (حيث $l = 1$) يساوي $\sqrt{2}\ \hbar$ (أما L_z لحالات P فتساوي $\hbar$ أو صفرا أو $-\hbar$) .

إن الاتجاهات الممكنة الثلاثة لعزم الزاوي المداري $\vec{L}$ لحالات P هي مبينة في الشكل التالي :



التوجيهات الفراغية الممكنة لعزم الزاوي المداري الإلكتروني لحالة $l = 1$

الدالات الموجية الحقيقية : Real ware functions :

إن الدالة ψ في معادلة (109) وأيضاً في معادلة (110) هي دالة معقدة **Complex function** وغالباً يجد الكيميائيون التعامل مع دالات

حقيقية يكون أيسر من التعامل مع دالات معقدة . ومن أجل الحصول علـــى دالات حقيقية نستخدم الفرض التالي :

" إن أي اتحاد خطي **Linear combination** لدالتين موجيتين لهما نفس الطاقة هو دالة موجية مقبولة لتلك الطاقة نفسها " . وإذا أخذنا **2p** مثالاً لنا فإننا سنكتب الآتي :

$$\psi_{2p} = R_{2,1}(r)\,\Theta_{1,0\pm1}(\theta)\Phi_{0,1}(\text{ø})$$

أو بعد التعويض وأخذ الحالات $2p_{+1}$, Sp_0 , Sp_{-1} كل على حـــدة نكتب ما يلي :

$$\psi_{2p+1} = be^{-Zr/2a}\; r \sin\theta\; e^{i\text{ø}} \qquad \ldots (115)$$

$$\psi_{2p-1} = be^{-Zr/2a}\; r \sin\theta\; e^{-i\text{ø}} \qquad \ldots (116)$$

$$\psi_{2p0} = ce^{-Zr/2a}\; r \cos\theta \qquad \ldots (117)$$

حيث إن :

$$C \equiv \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} \quad , \; b \equiv \left(\frac{1}{8\pi^{1/2}}\right) \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2}$$

يتضح من المعادلات الثلاث السابقة أن الدالة ψ_{2p0} هي دالة حقيقية فـــي حين ψ_{2p+1} , ψ_{2p-1} هما دالتان معقدتان وكما هو مبين سابقاً أن :

$$Z = r\;\cos\theta \;,\; y = r\;\sin\theta\sin\;\text{ø} \;,\; x = r\sin\theta\;\cos\;\text{ø} \qquad \ldots (118)$$

عندئذ نكتب معادلة **(117)** بالشكل التالي :

$$\psi_{2p0} = cze^{-Zr/2a} \equiv \psi_{2pz} \qquad \ldots (119)$$

ويرجى الانتباه إلى عدم الخلط بين **Z , z** حيث الأولي هي إحـــداثي فراغي) أما الدالتان ψ_{2p+1} , ψ_{2p-1} فهما ذاتيتان للمـــؤثر الهـــاملتوني ولهما نفس القيمة الذاتية . لذا يمكننا أخذ أي اتحاد خطي لهما ، وسيكون دالة موجية مقبولة . وفي البدء نكتب العلاقة التالية :

$$e^{i\text{ø}} = \cos \text{ø} + I \sin \text{ø} \qquad ...(120)$$

وكذلك :

$$e^{-i\text{ø}} = (e^{i\text{ø}})^{*} = \cos \text{ø} + - i \sin \text{ø} \qquad ...(121)$$

ونعرف هنا أيضاً الاتحاد الخطي ψ_{2px} وكذلك الاتحاد الخطي ψ_{2py} كالآتي :

$$\psi_{2px} = (\psi_{2p+1} + \psi_{2p-1}) / \sqrt{2} \qquad ...(122)$$

$$\psi_{2py} = (\psi_{2p+1} + \psi_{2p-1}) / i\sqrt{2} \qquad ...(123)$$

(إن العامل $\frac{1}{\sqrt{2}}$ في المعادلتين أعلاه يمثل عامل التناسق لتلك الدالات)

والآن لنأخذ معادلة **(122)** ونعوض فيها عن ψ_{2p+1} من معادلة **(115)** وعن ψ_{2p-1} من معادلة **(116)** ومن ثم نستعين بالمعادلتين **(120)** , **(121)** للتعويض عن $e^{i\text{ø}}$, $e^{-i\text{ø}}$ فسوف ينتج لنا :

$$\psi_{2px} = \sqrt{2}\ b\, e^{-Zr/2a}\, r \sin\theta \cos \text{ø} \qquad ...(124)$$

وبالاستعانة بعلاقة **x** في معادلة **(118)** نكتب المعادلة أعلاه كالآتي :

$$\psi_{2px} = \sqrt{2}\ b\, x e^{-Zr/2a} = c x e^{-Zr/2a} \qquad ...(125)$$

حيث إن $\sqrt{2}\ b = c$

وبنفس الطريقة أعلاه يمكننا كتابة معادلة **(123)** بالصيغة التالية :

$$\psi_{2py} = c y e^{-Zr/2a} \qquad ...(126)$$

(ملاحظة أن الرموز السفلية الموجودة مع الأوربيتالات **P** (مثلاً P_y , P_x , P_z) توضح أن الأجزاء الزاوية لهذه الدالات الموجية تمتلك أقصى القيم على طول الاتجاهات **y , x , z** على التوالي) .

الأوربيتالات Orbitals :

الأوربيتال هو دالة موجية فراغيـة أحاديـة الإلكتـرون . وطالمـا أن الهيدروجين وأشباهه يمتلك إلكترونًا واحدًا ، لـذا فـإن جميـع دالاتـه الموجية هي أوربيتالات .

يحدد شكل أوربيتال علـى أسـاس سـطح ذي تركيـز احتماليـة **Probability Density** ثابت والذي كون منغلقًا (أو متضمنًا) على جـزء كبير (حوالي / **90**) من احتمالية إيجاد الإلكترون .

إن تركيز الاحتمالية هو $|\psi|^2$. وعندما يكون $|\psi|^2$ ثابتا فـإن $|\psi|$ ستكون أيضًا وعندئذ فإن $|\psi|$ تكون ثابتة على سطح كـرة مركزهـا عنـد النواة. وهكذا فإن أوربيتال **s** يمتلك شكلا كرويا .

وإذا أخذنا تركيز احتمالية الذي يتضمنه هذا الشكل فإننا سنكتب الآتي :

$$\int |\psi|^2 \, d\tau = 0.9 \qquad \ldots(127)$$

إن $d\tau$ في النظام الإحداثي القطبي الكروي تعطى كالآتي :

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi \qquad \ldots(128)$$

وإذا أخذنا r_{1s} على أساس أنه نصف قطر الأوربيتال **1s** فإننا سنكتب المعادلة **(127)** بالشكل التالي :

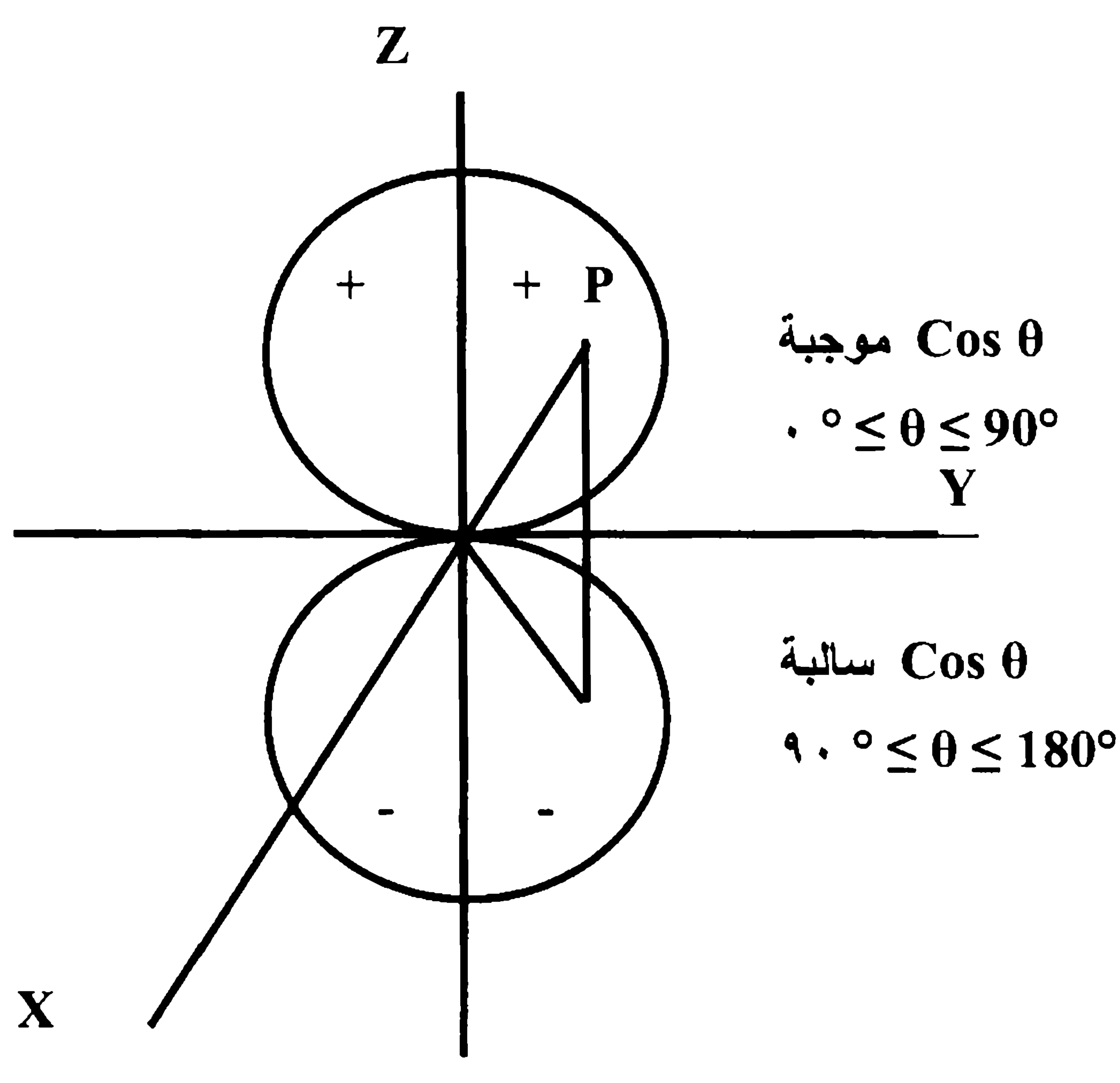
$$\int_0^{1S} |R_{1S}(r)|_2 \, r_2 \, dr \int_0^{\pi} |\Theta_{1S}(\theta) \int_0^{2\pi} |\Phi_{1S}(\phi)\}^2 \, d\phi = 0.9 \quad \ldots(129)$$

ومنها يمكننا أن نحصل على $r_{1S} = 1.4$ **A** لذرة الهيدروجين وسوف لا ندخل في تفصيلات أكثر عن أشكال الأوربيتالات حيث هي مألوفة وليست غريبة ولكن الذي ينبغي ذكره هنا الإشارات **signs** التي تأخذها هذه الدالات أي الأوربيتالات .

فالأوربيتالات s تكون الإشارة موجبة في كل مكان في حين تظهـــر إشارات موجبة وسالبة للأوربيتالات الأخرى . ولتوضيح كيف تحدث القـــيم السالبة والموجبة نأخذ أوربيتال $2P_Z$ الذي يعطي ولابد النظر في معـــادلتي (117) و (119) كالآتي :

$$\psi_{2P2} = c\,e^{-Z^{ra}}\, r\cos\theta = cae^{-Zr.2a} \qquad \ldots (130)$$

إن هذه الدالة تكون صـــفرًا عنـــد المـــستوى xy (حيـــث z = 0) وتكون موجبة فوق هذا المستوى (لأن cosθ هنا تكون موجبـــة) وســـالبة تحته (حيث تكون cosθ هنا سالبة) كما هو مبين في الشكل التالي :



مخطط يوضح كيفية امتلاك دالة $2p_z$ إشارات مختلفة في مناطق من الفراغ

وتعتبر إشارات الدالة مهمة عندما نتكلم عـــن تماثـــل الأوربيتـــالات **symmetry of orbitals** وأيضًا في دراسات الترابط الكيميائي عندما نريد مناقشة تراكب أو تداخل الأوربيتالات **overlap of orbitals** .

البـــــرم الإلكترونـــي :

البرم هو العزم الزاوي الــذاتي **intrinsic angular momentum** التي تمتلكه الجسيمات الأساسية (وهذا العزم إضافة إلـــى العــزم الــزاوي المداري (الذي مر علينا سابقاً) يمتلكهمـــا الجـــسيم نتيجـــة لحركتـــه فـــي الفراغ . ويميل التصور عن العزم الزاوي البرمي على أساس أنـــه ناشـــئ من برم الجسيم حول محوره .

لقد بين ميكانيكا الكم أن مقدار العـــزم الـــزاوي المـــداري $\bar{L}$ لأي جـــسيم يمكـــن أن يتحـــدد بــــ $[\, l\,(\, l + 1\,)\,]^{1/2}\, h^{+}$ حيـــث .... $l = 0,1,2$ وإن مركبة z (أي L_z) فنأخذ القيم mh حيث $m = -\, l, \ldots.. +\, l$.

أما الآن فلنعطي متجه العزم الـــزاوي البرمـــي الرمـــز $\bar{S}$ لجـــسيم أساسي . وبصورة مشابهة للعزم الزاوي المداري نفترض أن مقدار العـــزم الزاوي البرمي يتحد $h\; |\, s\,(\, s + 1\,)\,|^{1/2}$ وإن S_z نأخذ القيم $m_s\, h$ حيث إن :

$$m_s = -\, s,\; -\, s + 1,\; \ldots,\; s - 1\;,\; s$$

إن عدد كم العزم الزاوي البرمي s , m_x يناظران عددي كم العـــزم الزاوي المداري $m\,,\, l$ على التوالي .

إن هذا التناظر ليس كاملاً حيث لوحظ لنوع معـــين مـــن جـــسيمات أساسية يمكنها أن تمتلك قيمة واحدة من s وهي إما أن تكون نـــصف عـــدد صحيح (أي $\frac{3}{2}\,,\,\frac{1}{2}$) أو عدد صحيح (أي .... $0.1,$) :

وقد بينـــت التجـــارب بـــأن الإلكتـــرون والبروتـــون والنيـــوترون هي جسيمات أساسية تهم الكيميائيين كثيرًا) وجميعها تمتلـــك $s = \frac{1}{2}$ وبـــذا فإن m_s لهذه الجسيمات :

$$m_s = \frac{1}{2}, + \frac{1}{2}$$

وتستعمل فـــي بعـــض الأحيـــان العلامتـــان ↑ و ↓ لتـــشيرا إلـــى $m_s = +\frac{1}{2}$ و $m_s = -\frac{1}{2}$ على التوالي . إن الدالة الموجية يفترض بها أن تصف حالة نظام بصورة كاملة قدر الإمكان . والإلكترون يمتلـك حـالتين برميتين هما $m_x = +\frac{1}{2}, m_s \doteq \frac{1}{2}$.

والدالة الموجية ينبغي أن تشير إلى أية حالـة برميـة يوجـد فيهـا الإلكترون وبذلك نفترض وجود دالة برميتين α , β حيـث الأولـى تعنـي $m_x = +\frac{1}{2}$ والثانية $m_x = -\frac{1}{2}$ ولنظام أحادي الإلكترون نضرب الدالـة الموجية الفراغية $\psi\ (x,y,z,)$ بإحدى الدالتين البرميتين α , β مـن أجـل الحصول على دالة موجية كاملة تتضمن البرم وهذه الدالات تسمى بالـدالات المدارية – البرمية .

الترتيب الإلكتروني والجدول الدوري :

إن أحد الإمكانيات المهمة لميكانيـك الكـم هـو تفـسير التركيـب للجدول الدوري بدلالة حلـول مـسألة ذرة الهيـدروجين . فعلـى فـرض أن كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات يمكـن وصـفه بدلالـة أعـداد الكم الأربعة m_s , m , l,n .

وإن نظام المستويات الطاقيـة هـو مـشابه لـذلك العائـد لـذرة الهيدروجين ، فإنه يمكننا توضيح تركيب الجدول الدوري . وقبـل الـدخول فـي هـذا المجـال لابـد أن نـذكر أولاً نـص مبـدأ بـاولي للاسـتثناء

Pauli exclusion principle وهو لا يوجد إلكترونان في نفس الذرة لهما نفس أعداد الكم الأربع .

والآن ومن أجل تركيب الجدول الدوري نستخدم مبدأ البناء **Aufbau principle** وكما يلي :

(أ) نوصف كل إلكترون في ذرة عديدة الإلكترونات بواسطة أعداد الكم الأربعة **m_s , m , l,n** وهي تلك المحصل عليها من حل المعادلة الموجية لذرة الهيدروجين .

(ب) يكون ترتيب المستويات الطاقية في ذرة عديدة الإلكترونات مشابهًا لما هو عليه في ذرة الهيدروجين .

فالمستويات الإلكترونية تترتب حسب الطاقة والإلكترونات تضاف بشكل إلكترون في كل مرة لأقل مستوى طاقي متوفر وعلى أن يراعى مبدأ باولي للاستثناء .

وبهذه القواعد يمكننا كتابة الترتيب الإلكتروني لأي عنصر ونذكر هنا بأن المستويات الطاقية ذات قيمة معلومة من **n** يمكن تحديدها لغلاف **shell** ذي مجموعة من الأغلفة الثانوية **subshells** محددة بواسطة قيم **l** المسموحة .

فمثلا غلاف له : **n = 4** فإن قيم **l** الممكنة هي **3, 2, 1, 0** وهذه القيم تعود إلى الأغلفة الثانوية **f, d, p, s** على التوالي . أما قيم **m** فهي معطاة في الجدول التالي :

تحت الغلاف	ℓ	m	m_s	أقصى عدد
s	0	0 -1	±½ ±½	2
p	1	0 1 -2 -1	±½ ±½ ±½ ±½	6
d	2	0 1 2 -3 -2 -1	±½ ±½ ±½ ±½ ±½ ±½	10
f	3	0 1 2 3	±½ ±½ ±½ ±½	14

بناءً على ذلك يمكننا وصف الجدول الدوري كما يلي :

فالمجموعتان الأوليتان تعودان بـ 0 = l والمجاميع في الوسط تعود لـ 2 = l أما مجاميع السنة الأخيرة فهي لإلكترونات P ولها يكون l = 1 .

وتبقى مجاميع f (حيث l = 1) فقد وضعت في أسفل الجدول الدوري وإن كل مجموعة في الجدول الدوري تنتهي بغاز نبيل له غلاف مشبع ، ويعتبر الترتيب الإلكتروني لهذا الغاز النبيل الأساس للمجموعة الثانية .

وهكذا نكتب الإلكترونات الخارجية فقط (ما لم تكن هناك شذوذ) ولنأخذ بعض الأمثلة :

$H : (1s)^1$, $He : (1s)^2 \equiv [He]$

حيث إن [He] يعرف على أساس أنه غلاف n = 1 مشبع .

$$Ne : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 = [He] (2s)^2 (2p)^6 \equiv [Ne]$$

$$Cl : [Ne] (3s)^2 (3p)^5$$

$$Mn : [Ar] (4s)^2 (3d)^5$$

ويوجد بعض الاستثناءات نتيجة للسلوك الشاذ كما هو الحال مع **Cu** في العناصر الانتقالية التي تمتلك الترتيب الإلكتروني : $[Ar] (4s)^1 (3d)^{10}$ وينبغي أن لا يثير هذا دهشتنا طالما أنه يتطلب العديد من القريبات في إيجاد ترتيب المستويات الطاقية .

كما أن العناصر التي تقع في نفس المجموعة ولكنها في دورات مختلفة تمتلك توزيعات متماثلة لإلكتروناتها الخارجية ، وبما أن الأغلفة الداخلية المشبعة لها تأثيرات ثانوية على خواص العناصر لذا فإن التوزيع المتماثل للإلكترونات الخارجية سيعطي خواصا متشابهة .

أنصاف الأقطار الذرية : Atomic Radii :

يتغير نصف القطر الذري بصورة ملحوظة عبر الجدول الدوري . فعند مقارنة أنصاف أقطار الذرات في المجموعة الواحدة نرى أنها في تزايد كلما اتجهنا نحو أسفل المجموعة .

فمثلاً : يدخل إلكترون الليثيوم الخارجي إلى غلاف دي $n = 2$ (هنا يدخل إلى **2s**) ويدخل إلكترون البوتاسيوم الخارجي إلى **4s** ($n = 4$) وللسيزيوم يدخل الإلكترون الخارجي إلى **6s** .

وكما مر سابقاً كلما زادت قيمة **n** فإن منطقة أقصى احتمالية لإيجاد إلكترون ستكون أبعد وأبعد من النواة وهكذا فإن معدل الحجم للذرة المحـــددة بمنطقة أقصى احتمالية سيزداد بزيادة **n** .

أما ضمن دورة معلومة : (لـــ **n = 3, n = 2**) فإن نصف القطـــر يتناقص بصورة غير منتظمة خلال الدورة . أما لـــ **n = 4** فـــإن العناصـــر الانتقالية تعوق هذا التغير . وعندما يتم ملء أوربيتالات **d** فإن نصف القطر بصورة عامة سيتناقص ففي كل حالة يوجد اتجاهان :

إن إضافة إلكترونات ضمن دورة معينة سيتسبب في زيادة الـــشحنة النووية هذه الزيادة الأخيرة تحاول سحب الإلكترونات باتجاه النـــواة وبـــذلك تؤدي إلى تقليص نصف القطر .

وبنفس الوقت إن الإلكترونات الإضافية تزيد من تنافر إلكتـــرون – إلكترون وبالتالي سيؤدي إلى زيادة في حجم الذرة وإن الموازية بين هـــذين الاتجاهين هي التي تحدد السلوك الملحوظ لتغير نصف القطر ضمن الدورة .

طاقة التأين : Ionization Energy :

تقيس طاقة التأين القوة التي بها يرتبط الإلكترون بذرة . وهي تكافئ الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترون من قيمة معلومة لـــ **n** إلى **n = ∞** . والذرة تمتلك عدة طاقات تأين حيث توجد طاقة تأين لكل إلكترون موجود .

ويتضح لنا من قيم السالبية الكهربية ما يلي :

(أ) تظهر طاقة التـــأين الثانيـــة أكبـــر مـــن الأول والثالثـــة أكبـــر مـــن الثانية وهكذا .

(ب) في حالة الترتيبات المتشابهة للغلاف الخارجي (مثل الصوديوم والليثيوم حيث يوجد إلكترون واحد في الغلاف الخارجي) تتناقص طاقة التأين كلما زاد العدد الذري .

(ج) تمتلك الغازات النبيلة قيمًا عالية من طاقة التأين .

(د) تزداد طاقة التأين بصورة حادة عندما يتضمن هذا التأين مع غلاف ثانوي جديد فمثلاً في حالة البريليوم **Be** نلاحظ أن طاقة التأين الثاني وهو إزالة الإلكترون الثاني من الغلاف **2s** تساوي **18.2eV** . أما طاقة التأين الثالث أي التأين الذي يتضمن غلاف ثانوي جديد هو **1s** فتساوي **153.8eV** .

الألفة الإلكترونية : Elecfron Affinity :

وهي الطاقة التي تتحرر عندما تربط ذرة ما إلكترونًا لها ($A + \bar{e} \longrightarrow A^-$) ويتضح لنا من قيم الألفة الإلكترونية للعناصر أن العناصر التي تحتوي أغلفتها الخارجية على سبعة إلكترونات (كالهالوجينات) تمتلك أعلى ألفة إلكترونية وذلك لحاجتها لإلكترون لتصل إلى غلاف خارجي مشبع .

*　*　*

الباب السادس

الطرق التقريبية في ميكانيكا الكم

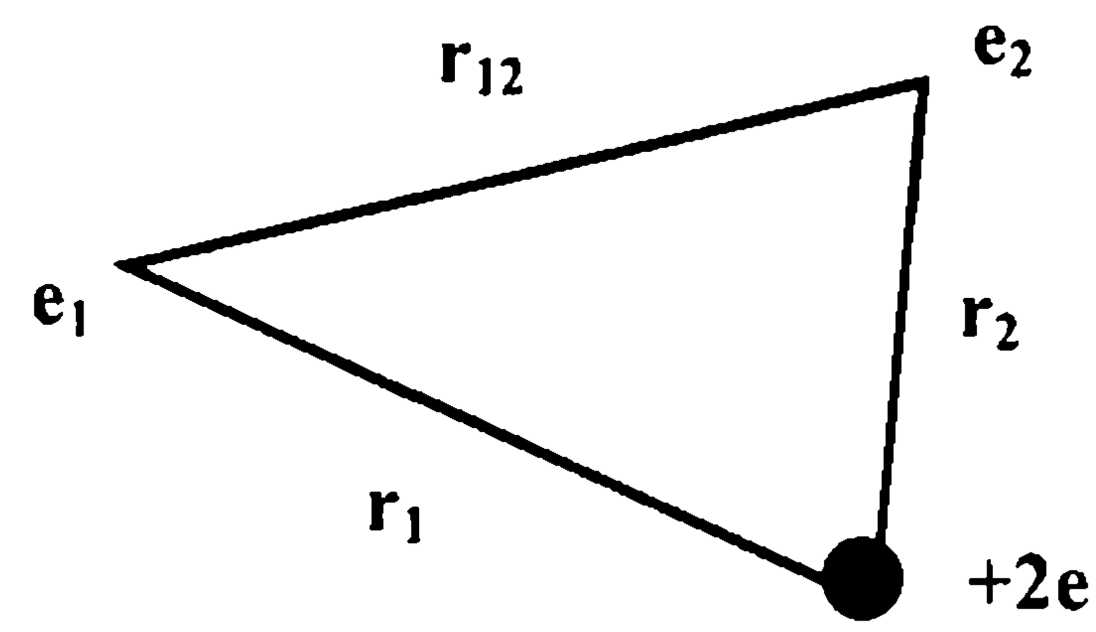
لقد بينا سابقًا كيفية حل معادلات شرودنجر لأنظمة سهلة جدًا بيد أنها ذات أهمية كيميائية . أما في الأنظمة الأكثر تعقيدًا أي الأنظمة المتعددة الإلكترونات مثلاً فبإمكاننا أن نبني معادلات شرودنجر لها ولكن لا يمكننا عادة حل هذه المعادلات بصورة مضبوطة وذلك لوجود حدود التنافر في طاقة الجهد ولهذا فنحن مضطرون في الرجوع إلى طرق تقريبية .

وهناك طريقتان رئيسيتان للتقريب تستخدمان لهذا الغرض أن إحدى هاتين الطريقتين هي تلك التي تستخدم نظرية التغيير **variation theory** أساسًا لها وتسمى طريقة التغيير . أما الثانية فتسمى طريقة الاضطراب **Perturbation theory** .

طريقة الاضطراب :

تعتبر هذه الطريقة مفيدة لإيجاد دالات تقريبية لأنظمة ما عندما تكون على معرفة مضبوطة للدالات الموجية لأنظمة مشابهة .

فهناك العديد من الحالات التي فيها تكون المعادلات لنظام ما (ما عدا بعض الحدود القليلة) مشابهة لتلك الممكن حلها بصورة مضبوطة وكمثال على ذلك نأخذ ذرة الهيليوم، إن طاقة الجهد **V** لهذا النظام هي :



نمــــوذج ذرة الهيليـــــوم

$$V = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

وتصبح معادلة شرودنكر كالآتي :

$$\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi + \frac{\hbar^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\nabla_2^2\psi + \left[E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right]\psi = 0 \quad ...(131)$$

وبعدم وجود الحد $\frac{e^2}{r_{12}}$ يمكننا كتابة المعادلة (131) كما يلي :

$$\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi + V_1\psi = E_1\psi_1$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\psi + V_2\psi = E_2\psi_2 \quad ... (132)$$

وهنا تكون :

$$E = E_1 + E_2 \quad , \quad \psi = \psi_1\psi_2$$

ولكننا لا نستطيع عمل هذا بسبب وجود الحد $\frac{e^2}{r_{12}}$ لذا ظهرت الحاجة إلى طريقة مختلفة تعالج مثل هذه المسائل ، وطريقة الاضطراب هي إحـــدى الطرق المستخدمة لهذا الغرض . ووفقًا لهذه الطريقة نكتب المؤثر الهاملتوني للنظام كالآتي :

$$\hat{H} = \hat{H}^O = \lambda\hat{H}' + \lambda^2\hat{H}'' + ... \quad ... (133)$$

حيث $\hat{H}^{O}$ هو المؤثر الهاملتوني للحالة التي يمكن إيجاد الحل لها بصورة مضبوطة ($\hat{H}^{O}$ هو مؤثر ذرة الهيدروجين الهاملتوني لحل مسألة ذرة الهليوم) بواسطة المعادلة التالية :

$$\hat{H}_n^O \psi_n^O = E_n^O \psi_n^O \qquad \ldots (134)$$

حيث E_n^O هي المستويات الطاقية غير المضطربة وإن ψ_n^O تمثل الدالات الموجية غير المضطربة المناظرة أما $\hat{H}', \hat{H}''$ فهي حدود التصحيح في حين λ تمثل عاملا متغيرا (بارامیتر) يتغير من صفر إلى واحد وذلك بالاعتماد على مقدار الاضطراب ونكتب الطاقة E_n كالآتي :

$$E_n = E_n^O + \lambda E_n^O + \lambda^2 E_n^O + \ldots \qquad \ldots (135)$$

حيث E'_n , E''_n هي حدود تصحيح الطاقة ، وكذلك نكتب الدالات الموجية بالشكل التالي :

$$\psi_n = \psi_n^O + \lambda \psi_n^O + \lambda^2 E_n^O + \ldots \qquad \ldots (136)$$

وسنهتم هنا بتصحيحات الرتبة الأولى ، أي أن جميع الحدود التي تتضمن λ^2 وما بعدها (أي حدود λ^3 و λ^4) سنهملها .

أي أن المعادلة المراد حلها هي :

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \qquad \ldots (137)$$

وعند إدخال معادلات **(133)** و **(135)** و **(136)** في معادلة **(137)** ومن ثم نرتب الحدود نحصل على :

$$(\hat{H} \psi_n^O - E_n^O \psi_n^O) + \lambda (\hat{H} \psi_n^O + \hat{H} \psi_n^O - E_n^O \psi_n^O) + \lambda^2 (\ldots) \qquad \ldots (138)$$

وكما ذكرنا أعلاه نهمل λ^2 وما بعدها . ومن ثم نجعل معاملات λ^o (أن $\lambda^o = 1$) λ^1 مساوية لصفر فإننا سنحصل على الحلين التاليين :

$$\hat{H}\,\psi_n^O = E_n^O\,\psi_n^O$$

$$\hat{H}\,\psi_n^O - E_n^O\psi_n^O = (E_n - \hat{H})\,\psi_n^O \qquad \dots (139)$$

إن المعادلة الأولى في (139) هي بوضوح تعود إلى الحالة اللامضطربة .

كما أن المعادلة الثانية هي (139) هي حد اضطراب الرتبة الأولى والمطلوب هنا هو إيجاد ψ_n' و E_n' حيث المفروض أننا نعرف ψ_n^O و E_n^O و $\hat{H}^O$ و $\hat{H}'$. ولإنجاز هذا نفترض أن ψ_n' يمكن كتابتها بشكل اتحاد خطي لدالات ذرة الهيدروجين الموجية اللامضطربة ، أي :

$$\psi_n' = \sum_i a_{jn}\,\psi_j^O \qquad \dots (140)$$

حيث إن a_{jn} ثوابت .

وعند الاستعانة بمعادلة (134) يمكننا كتابة التعبير التالي :

$$\hat{H}^O\,\psi_n' = \sum_i a_{jn}\,[\hat{H}^O\psi_j^O] = \sum_i a_{jn}\,E_j^O\,\psi_j^O \qquad \dots (141)$$

والآن نعوض معادلة (141) في المعادلة الثانية من (139) لنحصل على :

$$\sum_i a_{jn}\,[E_j^O - E_n^O]\,\psi_j^O = (E_n' - \hat{H}')\psi_n^O \qquad \dots (142)$$

نضرب هذه المعادلة بالدالة ψ_n^{0*} ونجري التكامل لها ، ومن ثم نحصل على :

$$\sum_i a_{jn}\,[E_j^O - E_n^O] \int \psi_n^{0*}\,\psi_j^O\,d\tau = E_n' \int \psi_n^{0*}\,\psi_n^O\,d\tau - \int \psi_n^{0*}\,\hat{H}'\psi_n^O\,d\tau \quad ..(143)$$

وباستخدام خاصية التعامدية – التناسقية لدالات الحالة اللامضطربة ، أي :

$$\int \psi_n^{0*}\,\psi_j^O\,d\tau = \begin{Bmatrix} 0 & \text{if } n \neq j \\ 1 & \text{in } n = j \end{Bmatrix} \qquad \dots (144)$$

فإن المعادلة (143) ستختزل إلى الصيغة التالية : .

$$E_n' = \int \psi_n^{0*}\,\hat{H}'\psi_n^O\,d\tau = H_{nn}' \qquad \dots (145)$$

وهــذه هــي طاقــة اضــطراب الرتبــة الأولــى وينبغــي أن نضربها بالعامل المتغير λ ولأجـل الحـصول علــى ψ_n' يجـب حـساب الثوابت a_{jn} في معادلــة (142) ولإنجــاز هــذا نــضرب هــذه المعادلــة بـــ ψ_i^{0*} ومــن ثــم نجــري التكامــل ونــستخدم الــشرط الــوارد فــي معادلة (144) لنحصل على :

$$a_{in}\ (E_i^O - E_n^O) = -\int \psi_i^{0*}\hat{H}'\psi_n^O d\tau$$

أو :

$$a_{in}\ \frac{-\int \psi_i^{0*}\hat{H}'\psi_n^O d\tau}{(E_i^O - E_n^O)} = \frac{H_{in}'}{E_n^O - E_i^O}\ (\text{for } i \neq n) \qquad \dots (146)$$

إن هذه المعادلة تعين جميــع قــيم a_{in} وهــي تــسمى بمعــاملات الامتزاج **mixing coefficients** . ما عدا تلــك التــي لـــ a_{nn} حيــث لا يمكن تعيينها بهذه الطريقة .

ولكن يمكن الحصول عليها من تطبيق شرط التناسق والنتيجة هــي أن a_{nn} تساوي صفرًا . وهكذا يمكننا كتابة النتائج النهائيــة لـــــ E_n و ψ_n الصحيحة للمرتبة الأولى كما يلي :

$$E_n\ E_n^O + \lambda H_{nn}' + \lambda^2(\dots p4) + \dots \qquad \dots (147)$$

$$\psi_n = \psi_{ni}^O + \lambda \sum_i \frac{H_{in}'}{E_n^O - E_i^O}\psi_i^O + \lambda^2(\dots) + \dots \qquad \dots (148)$$

وقد وضعنا فاصلة على علامة الجمع (أي Σ') لنشير إلى أن الحد $i = n$ قد أهمل وننظر الآن كيف تكون الطاقة لمسألة ذرة الهليوم : فإذا أهملنا

التنـــافر الإلكترونـــي $\frac{e^2}{r_{12}}$ ، فـــإن كـــل إلكتـــرون سيـــساهم بـــــ

وبذا فإن : $E_n^O(1) = E_n^O(2) = Z^2 E_H = 4E_H$

$$E_n = E_n^O(1) + E_n^O(2) = 2\,(4E_H) = 8E_H = -108.8\text{eV}$$

حيث ($E_H = -13.6$ eV) انظر معادلة (113) .

ويعطي المؤثر الهامتلومي الاضطرابي $\hat{H}'$ بـــ $\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$

وإذا استخدمنا المستوى 1s لذرة الهيدروجين لدالتنا ψ_n فإننا سنكتب المعادلة (145) كالآتي :

$$\hat{H}_n' = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{1s,1s}^2 \, d\tau \qquad \ldots(149)$$

(إن كتابة 1s مرتين في الدالة يعني أن كلا من الإلكترونين موجود في 1s) كما أن حل هذه المعادلة يعطي :

$$E_n' = -\frac{5}{4} ZE_H = -\frac{5}{2} E_H = 34.0\,\text{eV}$$

وهكذا فإن :

$$E_n = E_n^O + E_n' = -108.8 + 34.0 = -74.8\,\text{eV}$$

والتي هي قريبة من القيمة الحقيقية (78.99 eV -) .

وهذه الطريقة تستخدم للعديد من أنواع الاضطراب مثل تأثير البـــرم الإلكتروني على المستويات الطاقية الإلكترونية . وأيضًا تأثير البرم النـــووي على الدوران الجزيئي .

طريقـــــة التغييــــــر :

وهـــــي أكثـــــر الطـــــرق التقريبيـــــة اســـــتخدامًا ، وســـــنطبقها لاحقًـــا مـــع الجزيئـــات وبـــأخص عنـــدما نريـــد حـــساب طاقـــات

الــرنين للمركبــات العــضوية . أمـــا الآن فــسوف تقتــصر معالجتنـــا على الذرات فقط .

والخطوة التي نقوم بها أن نضرب معادلة (137) بـــ ψ_n^* ومن ثـــم نجري التكامل على كامل الفراغ لنحصل على :

$$\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n \, d\tau = E_n \int \psi_n^* \psi_n \, d\tau \qquad \dots (150)$$

حيث E_n تمثل الطاقة المحصل عليها من دالة موجية غير مضبوطة (تقريبية) أما $\hat{H}$ فهو الهاملتوني الكلي للنظام .

ونكتب المعادلة أعلاه بعد ترتيبها كالتالي :

$$E_n = \frac{\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n \, d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n \, d\tau} \qquad \dots (151)$$

هذه المعادلة ستعطي القيمة الحقيقية (المضبوطة) للطاقة إذا كانـــت الدالة المستخدمة هي دالة موجية مضبوطة (الفرضية الثالثة) ولكن مع ذلك إذا كانت ψ_n هي دالة تقريبية فإن قيمة E_n لن تمثل القيمة الحقيقية .

وبالواقع إن نظرية التغيير تخبرنا بأنه لأية دالـــة موجيـــة نختارهـــا نحن سيكون : $E_n > E_{true}$

(حيث E_{true} هي الطاقة الحقيقية) أي أنـــه مهمـــا اخترنـــا دالـــة لتمثيل النظام فإن الطاقة التي نحـــصل عليهـــا ســـتكون أكبـــر أو تـــساوي الطاقة الحقيقية .

فإذا استطعنا أن نختار دالة موجية لنظـــام تتـــضمن عامـــل تغييـــر واحد أو أكثـــر ، فـــإن القـــيم التـــي تعـــود لأقـــل طاقـــة ســـوف تعطـــي أحسن دالة لوصف النظام .

والآن نطبق التغيير كما يلي : نختار دالة تقريبية ψ_n يمكن فتحها بدلالة دالات موجية أخرى ϕ_i (مقبولة فيزيائيًا) لنحصل على :

$$\psi_n = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + ... = \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \qquad ... (152)$$

(إن الدالة ψ_n هنا هي اتحاد خطي لدالات موجية مستقلة وإن c_1 و c_2 و هي ثوابت) .

فإذا عرضنا هذه الدالة في معادلة **(151)** ومن ثم خفضنا الطاقة إلى الحد الأدنى (وذلك بإجراء تفاضل نسبة إلى أحد عوامل التغيير وجعل الناتج مساويًا لصفر) فإننا سنحصل على تقريب جيد للطاقة بشرط استخدام المؤثر $\hat{H}$ الصحيح للنظام .

والآن إذا استخدمنا ثلاث دالات موجية مستقلة خطيًا في معادلة **(152)** فسوف تكتب الدالة بالشكل التالي : $\psi_n = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$

وعند تعويضها في معادلة **(151)** نحصل على :

$$E_n = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)\,\hat{H}\,(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)\,d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)^2\,d\tau} \qquad ... (153)$$

أي أن :

$$\int [c_1c_1\phi_1\hat{H}\phi_1 + c_1c_2\phi_1\hat{H}\phi_2 + c_2c_2\phi_2\hat{H}\phi_2 + c_2c_1\phi_2\hat{H}\phi_1 + ...]d\tau$$

$$\int E\,[c_1c_1\phi_1\phi_1 + c_1c_2\phi_1\phi_2 + + ...]d\tau \qquad ... (154)$$

ولأجل تبسيط هذه المعادلة وتنظيمها نستخدم التعابير المختصرة بدلاً من التكاملات المنفرة وكما يلي :

$$\int \phi_i\hat{H}\phi_j\,d\tau \qquad ... (155)$$

$$\int \phi_i \phi_j \, d\tau \qquad \equiv S_{ij}$$

وبذا نكتب معادلة (154) بالصيغة التالية :

$$[\ c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} + c_2 c_1 H_{21} + c_1 c_3 H_{13} \quad c_3 c_1 H_{31}$$
$$+ c_3 c_2 H_{32} + c_2 c_3 H_{23} + c_3^2 H_{33}\ ]$$
$$= E\ [c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + ...] \qquad ...\ (156)$$

ولأجل تعيين c_1 عند الحد الأدنى نجري تفاضلاً نسبة إلى c_1 .

$$2c_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_2 H_{21} + c_3 H_{13} + c_3 H_{31} = \left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)$$

$$c_1^2 S_{11} + c_1 c_2 S_{12} + ...] + E(2c_1 S_{11} + c2S_{12} + ...)$$

وعندما نجعل $0 = \left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)$ فإن المعادلة أعلاه تصبح كالآتي :

$$C_1 H_{11} + c_2 H_{12} + c_3 H_{13} = E\ (\ c_1 S_{11} + c_2 S_{12} + c_3 S_{13}\ ) \qquad ...\ (157)$$

(حيث إن : $S_{ij} = S_{ji}\ ,\ H_{ij} = H_{ji}$) .

ويمكن كتابة معادلة (157) بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$c_1\ (H_{11} - S_{11}E) + c_2\ (H_{12} - S_{12}E) + c_3\ (H_{13} - S_{13}E) = 0 \qquad ...(158)$$

وبنفس الطريقة نحصل على معادلتين أخريين عندما نجري التفاضل الجزئي نسبة إلى c_2 , c_3 وهما :

$$c_1\ (H_{21} - S_{21}E) + c_2\ (H_{22} - S_{22}E) + c_3\ (H_{23} - S_{23}E) = 0 \qquad ...\ (159)$$

$$c_1\ (H_{31} - S_{31}E) + c_2\ (H_{32} - S_{32}E) + c_3\ (H_{33} - S_{33}H) = 0 \qquad ...\ (160)$$

إن محددة **determinat** العوامل c_i يجب أن تساوي صفرًا لهذا النوع من المعادلات الآتية ، أي أن :

$$\left\{ \begin{matrix} (H_{11} - S_{11}E)\,(H_{12} - S_{12}E)\,(H_{13} - S_{13}E) \\ (H_{21} - S_{21}E)\,(H_{22} - S_{22}E)\,(H_{23} - S_{23}E) \\ (H_{31} - S_{31}E)\,(H_{32} - S_{32}E)\,(H_{33} - S_{33}E) \end{matrix} \right\} = 0 \quad \ldots (161)$$

والآن نرجع إلى المثـــال الـــسابق ، ذرة الهليـــوم : وســـنهمل حـــد التنافر $\frac{e^2}{r_{12}}$ كافتراض أولي، ونتصور أن كـــل إلكتـــرون يتحـــرك حـــول نواة الهليوم ذى الـــشحنة $Z = +2$. وســـيكون المـــدار ψ_1 الأقـــل طاقـــة للهليوم عبارة عن حاصل ضرب مـــدارين ϕ_1 و ϕ_2 (كـــل منهمـــا يمثـــل مدار ذرة هيدروجين) .

$$\psi_1 = \exp\left(- \frac{Zr_1}{a} \right) \exp\left(- \frac{Zr_2}{a} \right) \qquad \ldots (162)$$

(إن ψ_1 المعطاة هنا هي غير متناسقة) .

وإذا عوضـــنا هـــذه الدالـــة فـــي معادلـــة **(151)** فإننـــا ســـنجد أن الطاقـــة تـــساوي **74.8 –** إلكتـــرون فولـــت . وعنـــد مقارنتهـــا بالقيمـــة الحقيقية **79.99 eV –** فإن نتيجتنا ستكون مقبولة إذا أخذنا بنظـــر الاعتبـــار الدالة التقريبية المستخدمة .

والخطوة اللاحقة هى تحـــسين الدالـــة الموجيـــة باســـتخدام بعـــض عوامل التغيير وسيكون اختيارنا لـــ **Z** عاملاً للتغييـــر (ولنفتـــرض أن **Z** غير ثابتة) وسنقوم بتخفيض الطاقـــة E_1 نـــسبة إلـــى **Z** لإيجـــاد أحـــسن طاقة **E** والقيمة الفعالة **effective value** .

ويبدو أن هذا الافتراض مقبول لأننا نتوقع أن وجود إلكترون إضافي سيتسبب في حجب شحنة نووية عن الإلكترون الآخر . والآن نكتب الدالـــة الموجبة التجريبية (والمتناسقة) كالآتي :

$$\psi_1 = \phi_1\phi_2 = \frac{Z^3}{\pi a^3}\exp\left(-\frac{Zr_1}{a}\right)\exp\left(-\frac{Zr_2}{a}\right) \qquad \dots (163)$$

أما المؤثر الهاملتوني لذرة الهليوم فهو :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] + \frac{e_2}{r_{12}} \qquad \dots (164)$$

حيث Z هي الشحنة النووية الحقيقية .

وعندما يؤثر المؤثر $\hat{H}$ على الدالة ψ_1 سنحصل على :

$$\hat{H}\psi_1 = H\phi_1\phi_2 = (\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\phi_1\phi_2 - Ze_2\left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right]$$

$$\phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\phi_1\phi_2$$

أو بالشكل التالي :

$$\hat{H}\psi_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} - (\phi_2\nabla_1^2\phi_1 + \phi_1\nabla_2^2\phi_2) - \frac{Ze^2}{r^1}\phi_1\phi_2 - \frac{Ze^2}{r^2}\phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\phi_1\phi_2 \quad ..(165)$$

إن كلا من ϕ_1 و ϕ_2 هو أوربيتال ذرة الهيدروجين (وقد استبدلنا فيه Z بـ Z') ويجب أن يحققا معادلة ذرة الهيدروجين .

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2\phi_1 - \frac{Z'e^2}{r_1}\phi_1 &= Z'^2 E_H\phi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2\phi_2 - \frac{Z'e^2}{r_2}\phi_2 &= Z'^2 E_H\phi_2 \end{aligned}\right\} \qquad \dots(166)$$

وعند تعويض (166) في معادلة (165) ومن ثم نرتب الحدود لنحصل على :

$$\hat{H}\psi_1 = 2Z'^2 E_H\phi_1\phi_2 + (Z' - Z)e^2\left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_2}\right]\phi_1\phi_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\phi_1\phi_2$$

$$= 2Z'E_H\psi_1 + (Z'-Z)e^2\left[\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right]\psi_1 + \frac{e^2}{r_{12}}\psi_1 \qquad \ldots (167)$$

والآن نضرب هذه المعادلة بــ ψ_1^* ومن ثم نجري تكاملاً على كامل الفراغ لإيجاد E_1 من معادلة **(151)** ، وسنهمل المقام لأنه يساوي واحدًا على اعتبار أن الدالات متناسقة :

$$E_1 = \int \psi_1^*\hat{H}\psi_1\, d\tau$$

$$= \int \psi_1^*(2Z'^2 E_H)\psi_1\, d\tau + (Z'-Z)e^2 \int \psi_1^*\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

$$\psi_1 d\tau + \int \psi_1^* \frac{e^2}{r_{12}}\psi_1 d\tau \qquad \ldots (168)$$

إن الحد الأول يمكن إيجاده بسهولة لأن $2Z'^2E_H$ هي كمية ثابتة ، أي أن :

$$\int \psi_1^*(2Z'^2 E_H)\psi_1 d\tau = 2Z'^2 E_H \int \psi_1^*\psi_1 = 2Z'^2 E_H \qquad \ldots (169)$$

أما الحد الثاني فيعطي :

$$(Z'-Z)e^2 \int \psi_1^*\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi_1 d\tau = (Z'-Z)e^2 \int \phi_1\phi_2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\phi_1\phi_2\, d\tau$$

$$= (Z'-Z)e^2 \int \phi_1\phi_2\left(\frac{1}{r_1}\right)\phi_1\phi_2 d\tau + (Z'-Z)e^2 \int \phi_1\phi_2\left(\frac{1}{r_1}\right)\phi_1\phi_2\, d\tau$$

$$= (Z'-Z)e^2 \int \phi_1\left(\frac{1}{r_1}\right)\phi_1 d\tau + (Z'-Z)e^2 \int \phi_2\left(\frac{1}{r_2}\right) \ldots (170)$$

(حيث إنه في حد r_1 يكون $\int \phi_2\phi_2 d\tau = 1$ وفـــي حـــد r_2 يكون $\int \phi_1\phi d\tau = 1$ أيضًا) .

إن الحدين في معادلة **(170)** هما متماثلان ، لذا نكتب :

$$(Z'-Z)e^2 \int \psi_1^* \left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi_1 d\tau = 2(Z'-Z)e^2 \int \phi_1\left(\frac{1}{r_1}\right)\phi_1 d\tau$$

$$= 2(Z'-Z)e^2 \int \frac{\phi_1^2}{r_1} d\tau$$

$$= -4\,(Z'-Z)Z'E_H \qquad \ldots (171)$$

أما الحد الأخير في معادلة (168) فقد تم حسابه عندما تطرقنا لطريقة الاضطراب .

$$\int \psi_1^* \left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi_1\, d\tau = -\frac{5}{4}\, Z'E_H \qquad \ldots (172)$$

والآن ندخل المعادلات (169) و (171) و (172) في معادلة (168) لينتج لنا :

$$= -\,2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4}\,Z' \,]\, E_H \qquad \ldots (173)$$

والآن ومن أجل إيجاد أحسن قيمة للنظافة نقوم بتخفيض E_1 إلى الحد الأدنى وذلك بإجراء تفاضل نسبة إلى Z' أي :

$$\frac{\partial E_1}{\partial Z'} = 0 = \left[\,-4Z' + 4Z - \frac{5}{4}\,\right] E_H$$

ومنها نحصل على :

$$Z' - Z \; - \frac{5}{16} \qquad \ldots (174)$$

إن هذه القيمة لـــ Z' تعطي أحسن طاقة ممكنة مناظرة للدالة الموجية المختارة وعند تعويض Z' في معادلة (173) نحصل على :

$$E_1 = \left[\,-2\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2 + 4Z\left(Z-\frac{5}{16}\right) - \frac{5}{4}\left(Z-\frac{5}{16}\right)\right]E_H = -\,77.5\ \text{eV}$$

وهي قريبة من القيمة الحقيقية $78.99\ \text{eV}$ – وأحسن من القيمة التي حصلنا عليها من طريقة الاضطراب (وقد كانت $74.8\ \text{eV}$ –) .

التركيب الجزيئي : Molecular structure :

فيما سبق لــم نتطــرق إلـــى الــذرات ، والآن نــستطيع الــشرح ووصـــف كيفيـــة اتحـــاد الـــذرات لتكـــوين الجزيئـــات . يوجـــد نوعـــان (متطرفان) في الترابط :

روابط نقية أيونية وأخرى نقية تساهمية فالرابطـــة الأيونيـــة النقيـــة تتطلب أن تفقد ذرة كليًا لإلكتروناتها (أو أكثر) ونقله (أو نقلها) لـــذرة أو ذرات أخرى مكونة أيونات . ومن المحتمل أنه لا يوجد ترابط أيـــوني نقـــي ولكن مع ذلك يوجد العديد من المركبات الأيونية (تلـــك المركبـــات تمتلـــك خاصية أيونية عالية) .

أمـــا التـــرابط التـــساهمي النقـــي فيتطلـــب أن تـــشارك ذرتـــان لإلكترونيهما (أو أكثر) بالتساوي ، وهذا التـــرابط ممكـــن فـــي مركبـــات تسمى الجزيئات الثنائية الذرة المتجانسة مثـــل N_2 , Cl_2 , O_2 . ولا يوجـــد سبب هنا للاعتقاد بأن إحدى الذرتين تمتلـــك قابليـــة جـــذب الإلكترونـــات نحوها أكبر مما للأخرى .

وتقع معظم المركبات بين هذين الحدين المتطرفين للتـــرابط يـــسمى المعامل الذي يرتبط بدرجة جذب ذرة في مركب لإلكترون الترابط نحوهـــا بالسالبية الكهربائية **electronegativity** وقد تمكن ميليكان **Muliken** مـــن إيجاد علاقة لحساب السالبية الكهربائية (**z**) من جهود التأين (**I**) والآلفـــة الإلكترونية (**i**) .

$$z = \frac{1 + A}{5.6} \qquad \dots (175)$$

وقد استطاع باولنك **Pauling** أيضًا حساب قيم السالبية الكهربائية وقد استخدم الفرق الطاقي (Δ) بين طاقة الرابطة الحقيقي وطاقة الآلفة التساهمية ، وجعل الفرق الطاقي مقياسًا لفرق السالبية الكهربائية بين ذرتي الرابطة (مثل **A – B**) وهكذا فمعادلة باولنك هي :

$$\sqrt{\Delta} = z_B - z_A \qquad \ldots (176)$$

وتساعدنا قيم السالبية الكهربائية على معرفة الخاصية الأيونية في الرابطة . وكلما كان الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتي المركب كلما كان المركب أكثر أيونية ، (وبالتالي أكثر قطبية) .

كما أن المعالجة الصحيحة والكاملة للجزيئات يجب أن تستند على ميكانيك الكم وأنه من غير الممكن إدراك ثباتية الرابطة التساهمية (وكما هو الحال في H_2) من دون ميكانيك الكم .

وبسبب الصعوبات الرياضية الناشئة من تطبيق ميكانيك الكم للجزيئات ، حاول الكيميائيون استخدام العديد من الطرق والمفاهيم التجريبية لوصف الترابط وأن الطريقة التقريبية الأكثر استخدامًا في وصف التركيب الإلكتروني الجزيئي هي طريقة المدار الجزيئي .

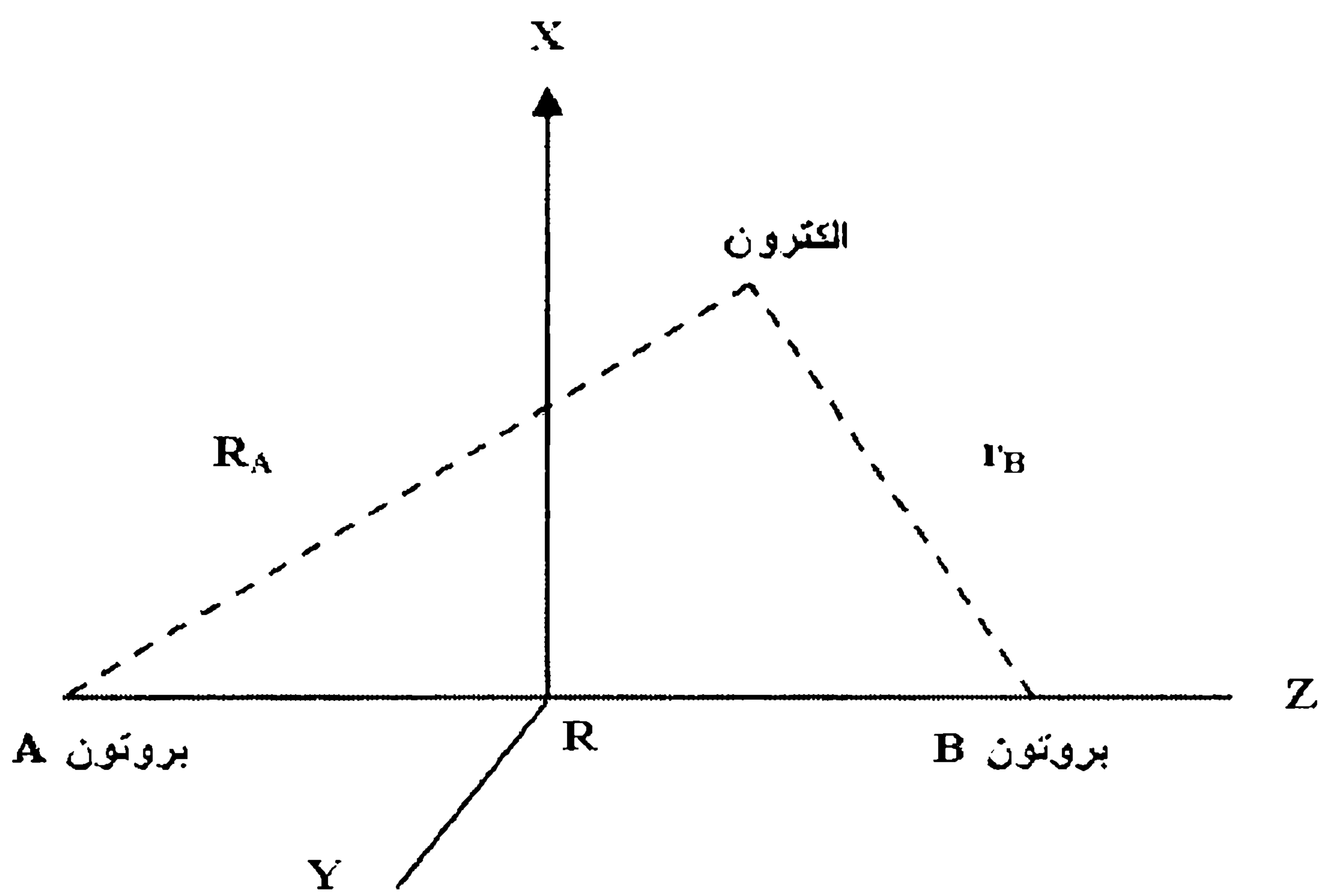
* * *

الباب السابع

طرق المدار الجزيئي في كيمياء الكم

(أ) أيون جزيء الهيدروجين : H_2^+ .

وهو أبسط جزيء ويحتوي على بروتونين وإلكترون واحد ، كما هو موضح في الشكل التالي :



مخطط يوضح المسافات المستخدمة في مسألة أيون جزيء الهيدروجين

إن هذا الأيون قد اكتشفه لومبسون **Thompson** في الأشعة الكاثودية ووجد أنه يمتلك مسافة نووية بينية (عند التوازن) تساوي **$1.060\ A^o$** وطاقة ربط مقدارها هو **2.791 eV** .

وفي المعالجة المهمة لهذه المسألة ندون الخطوات التي غالبًا ما تستخدم :

١- نختار دالات موجية مناسبة (قد تتضمن بعضا من عوامل التغيير).

٢- نختار قيمة للمسافة النووية البينية (أي المسافة بين النواتين) .
٣- نحل معادلة شرودنكر لإيجاد الطاقة .
٤- إذا أدخلنا في الدالة عوامل تغير ، فإنه ينبغي تخفيض الطاقة إلى الحد الأدنى نسبة إلى هذه العوامل باستخدام طريقة التغيير .
٥- نعيد ما ذكر أعلاه ولكن مع مسافات نووية بينية أخرى من أجل الحصول على مخطط لـ **E** مقابل المسافة النووية البينية .

والآن لنكتب المؤثر الهاملتوني لهذا الجزيء كما يلي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_B^2 - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \qquad \dots (177)$$

وباستخدام تقريب بورن – أوبينهيمر . فإنه يمكننا فصل الحركات النووية عن الحركات الإلكترونية لمسافة نووية بينية معلومة . وهكذا فإن المسألة التي تهمنا (أي الحركات الإلكترونية) ستختزل المؤثر الهاملتوني إلى الصيغة التالية :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + \left\{ -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right\} \qquad \dots (178)$$

وعندئذ فالمعادلة المراد حلها ($\hat{H}\psi = E\psi$) تكتب كالآتي :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\psi + \left\{ -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right\}\psi = E\psi \qquad \dots (179)$$

وكافتراض مقبول نتصور أن الدالة الموجية (الأوربيتال الجزيئي) لأيون جزىء الهيدروجين تتركب من أوربيتالين ذرتين من نوع **Is** ، نرمز لهما Is_A , Is_B (إن كلا منهما يمثل أوربيتال ذرة الهيدروجين وهو :

$$\left(1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a} \right) \right)$$

ويعــــرف هــــذا التركيـــــب بالاتحــــاد الخطـــــي للمـــــدارات الذرية Linear Combination of atomic Orbitals (LCAO) وهكذا نكتب ψ كما يلي :

$$\psi = \frac{1}{N}(1s_A + 1s_B) \qquad \dots (180)$$

(حيث N هو ثابت التناسق) .

أما الطاقة فيمكن حسابها (كما مر سابقاً) من :

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

$$= \frac{\frac{1}{N^2} \int (1sA^*_A \hat{H}\, 1s^*_A \hat{H}\, 1s_B + 1s^*_B \hat{H}\, 1s_A + 1s^*_B \hat{H}\, 1s_B) d\tau}{\frac{1}{N^2} \int (1s_A + 1s^*_A\, 1s_B + 1s^*_B\, 1s_A + 1s^*_B\, 1s_B) d\tau}$$

$$= \frac{H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB}}{S_{AA} + S_{AB} + S_{BA} + S_{BB}} \qquad \dots (181)$$

حيث إن : $S_{ij} = \int 1s^*_i\, 1s_j\, d\tau \, , \, H_{ij} = \int 1s^*_i\, \hat{H}\, 1s_j\, d\tau$

ويسبب تماثـــل (أو تنـــاظر) أيـــون جـــزئ الهيـــدروجين فـــي كلتـــا النـــواتين كمـــا هـــو واضـــح مـــن الـــشكل الـــسابق وكـــذلك لكون $1s_B$, $1s_A$ متناسقة لذا نكتب :

$$H_{AA} = H_{BB} \, , \, H_{AB} = H_{BA} \, , \, S_{AB} = S_{BA} \, , \, S_{AA} = S_{BB} = 1$$

يسمى S_{AB} بتكامل التراكيب **overlap integral** . وإن قيمته تعـــود إلى تراكيب أو منطقة المشاركة في الفراغ بين الذرتين **B , A** .

وهكذا تصبح معادلة **(181)** كالآتي :

$$E = \frac{2H_{AA} + 2H_{AB}}{2 + 2S_{AB}} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \qquad \ldots (182)$$

إن حساب كل حد في المعادلـــة **(182)** يتطلـــب معالجـــة رياضـــية واسعة . وسنعرض بإيجاز لبعضها هنا . فمثلاً :

$$H_{AA} = \int 1s_A^* \hat{H}\, 1s_A\, d\tau$$

نعوض فيها عن $\hat{H}$ من معادلة **(178)** لنحصل على :

$$H_{AA} = 1s_A^* \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \frac{e^2}{r_A} \right] 1s_A d\tau + \int 1s_A^* \left[-\frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right] 1s_A d\tau$$

$$= E_{1s} + \int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A d\tau + \int 1s_A^* \left(\frac{e^2}{R} \right) 1s_A d\tau$$

$$= E_{1s} + J + \frac{e^2}{R} \int 1s_a^* 1s_A d\tau$$

$$= E_{1s} + J + \frac{e^2}{R} \qquad \ldots (183)$$

حيث إن **J** أو $\left(\int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A d\tau \right)$ يمثل طاقة جذب الإلكترون من قبل البروتون **B** .

وإذا اقترب البروتون وذرة الهيـــدروجين مـــن بعـــضهما فـــسوف يميل H_{AA} إلى جعل النظام مستقرًا مادام الحد القاني فـــي **(183)** سيـــصبح أكثر سلبية كلما نقصت المسافة **R** وعلى أية حال . هذه الاستقرارية تلغـــي من قبل التنافر بين النوى .

أما H_{AB} فيمكن حسابه بطريقة مشابهة لما ذكر أعلاه ، وقد وجد أنه يساوي :

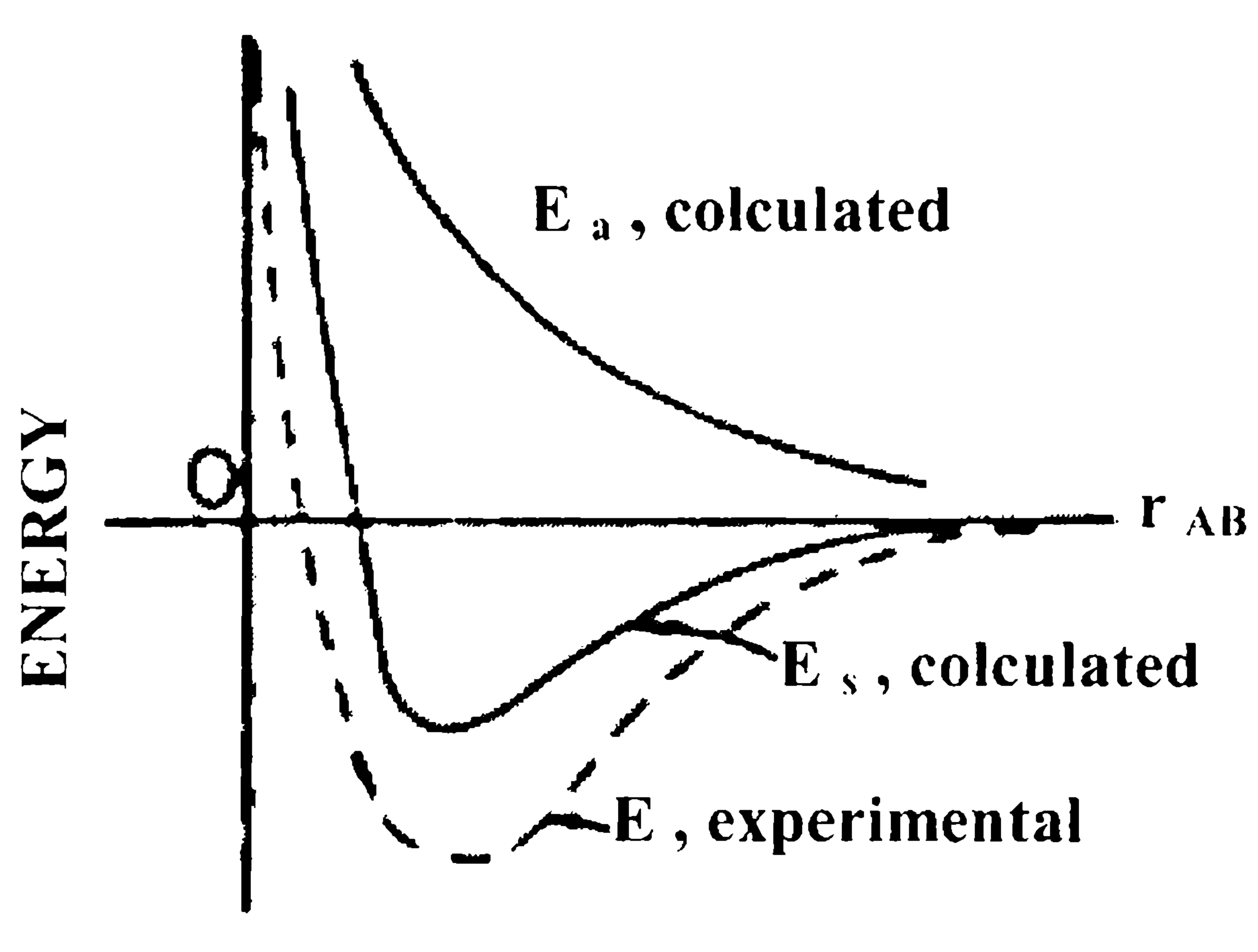
$$H_{AB} = E_{1s} S_{AB} + K + \frac{e^2}{R} S_{AB} \qquad \dots (184)$$

حيث إن K أو $\left(\int 1s_A^* \left(-\frac{e^2}{r_A} \right) 1s_B d\tau \right)$ يسمى بتكامل التبادل **exchange integral** لأنه يتضمن حركة الإلكترون حول النواتين .

والآن سيكون التعبير النهائي للطاقة (بدلالة J و K ، S_{AB} الذي يمكن حسابهم) بعد تعويض معادلتي (183) , (184) , (182) كالآتي :

$$E = E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \frac{J + K}{1 + S_{AB}} \qquad \dots (185)$$

ولقد وجد أن تكامل التداخل K يكون سالبًا في حين يكون J موجبًا وعند حل معادلة (185) لعدد من قيم R (المسافة النووية البينية) فإننا سنحصل على قيم مناظرة للطاقة . ويمكن رسم هذه القيم تخطيطيًا مقابل r_{AB} لنحصل على الشكل التخطيطي التالي :



منحنيات طاقة الجهد النظرية والعملية لأيون H_2^+

حيث E_s تعود للطاقة المعطاة في معادلة **(185)** أعلاه . وكمـــا هـــو واضح ظهر عندنا جزيئة مستقرة لبعض من قيم **R** .

والآن عندما نختار دالة موجية أخرى (انظر معادلة **(180)**) مثل :

$$\psi = \frac{1}{N}\left(1s_A - 1s_B \right) \qquad \ldots (186)$$

فإننا وبطريقة مشابهة لما ذكر أعلاه سنحصل على :

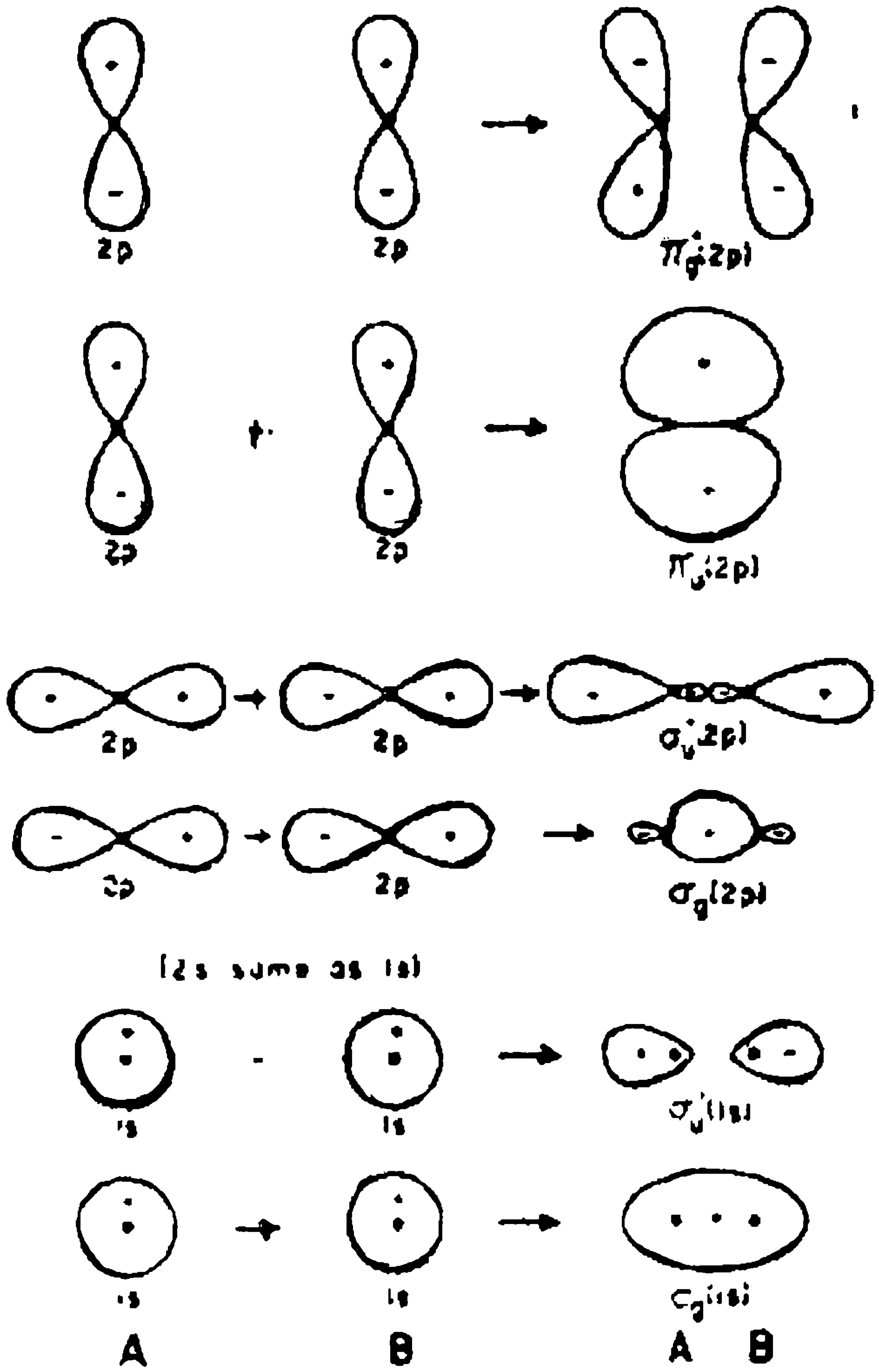
$$E_a = E_{1s} + \frac{e^2}{R} + \frac{J + K}{1 - S_{AB}} \qquad \ldots (187)$$

هذه الطاقة قد رسمت أيضًا فـــي المخطـــط الـــسابق وإن الرمـــوز **a , s** الموجودة أسفل رمز الطاقة الكلية (أي E_a , E_s) تشيران إلى التماثل (أو التناظر) **symmctric** ومضاد التماثل **antisymmetric** .

فالمعادلة **(180)** هي متناظرة نسبة إلى تبديل **A , B** في حين معادلة **(186)** يحدث تغير في الإشارة عند إجراء نفس التبديل ولذا فهـــي مـــضادة للتماثل . وقد حسبت E_s عند $R = 1.32A^0$ (النهاية الدنيا فـــي المنحنـــي) وكانت تساوي **1.76 eV –** . بينما كانت النتيجة العملية تـــساوي **2.79 eV –** عند **R = 1.06 R** وكما هو واضح فإن نتيجتنا ليست جيدة .

ويمكن إجراء بعض التحـــسينات علـــى الدالـــة المختـــارة وذلـــك بإدخال عامل التغيير **Z** في هذه الدالة وبإنجاز هذا فقد تم الحصول على E_s **= - 2.25 eV** عند $R = 1.06A^0$ لقيمة **Z' = 1.228** .

ويمكـــن معالجـــة الحـــالات المتهيجـــة وهـــي العاليـــة الطاقـــة لأيون جزيء الهيـــدروجين بطريقـــة مـــشابهة لمـــا ذكرنـــاه ســـابقاً فـــي حساب طاقاتها والتوزيع الإلكتروني لكـــل حالـــة . وتـــدون النتـــائج فـــي الشكل التالي :



الأوربيتالات الجزئية (المتكونة من الاتحاد الخطي للأوربيتالات الذرية) والتوزيعات الاحتمالية الإلكترونية لأيون H^+_2

ومما يجدر ملاحظته هو أن جميع هذه الحلول هي تقريبية . وفي هذا الشكل ظهرت رموز على المدارات الجزيئية ، فالمدار الجزيئي σ يعود إلى التركيب المباشر لمدارين في ذرتين .

بينما المدار الجزيئي π فيتكون عندما يقترب مداران ذريان من نوع **P** ، ويكون محوري المدارين متوازيين لبعضهما البعض وعمـــوديين علــــى محور الرابطة **A – B** .

أما الرمز * (أو علامة النجمة) فتشير إلى المدار المضاد الارتباط وهو المدار غير المستقر لجميع قيم وكذلك يظهــر الرمــزين **g** و **u** وهمــا يشيران إلى نوع التماثل للأوربيتال نسبة إلى الانقلاب خلال النقطة الوسطى بين النواتين .

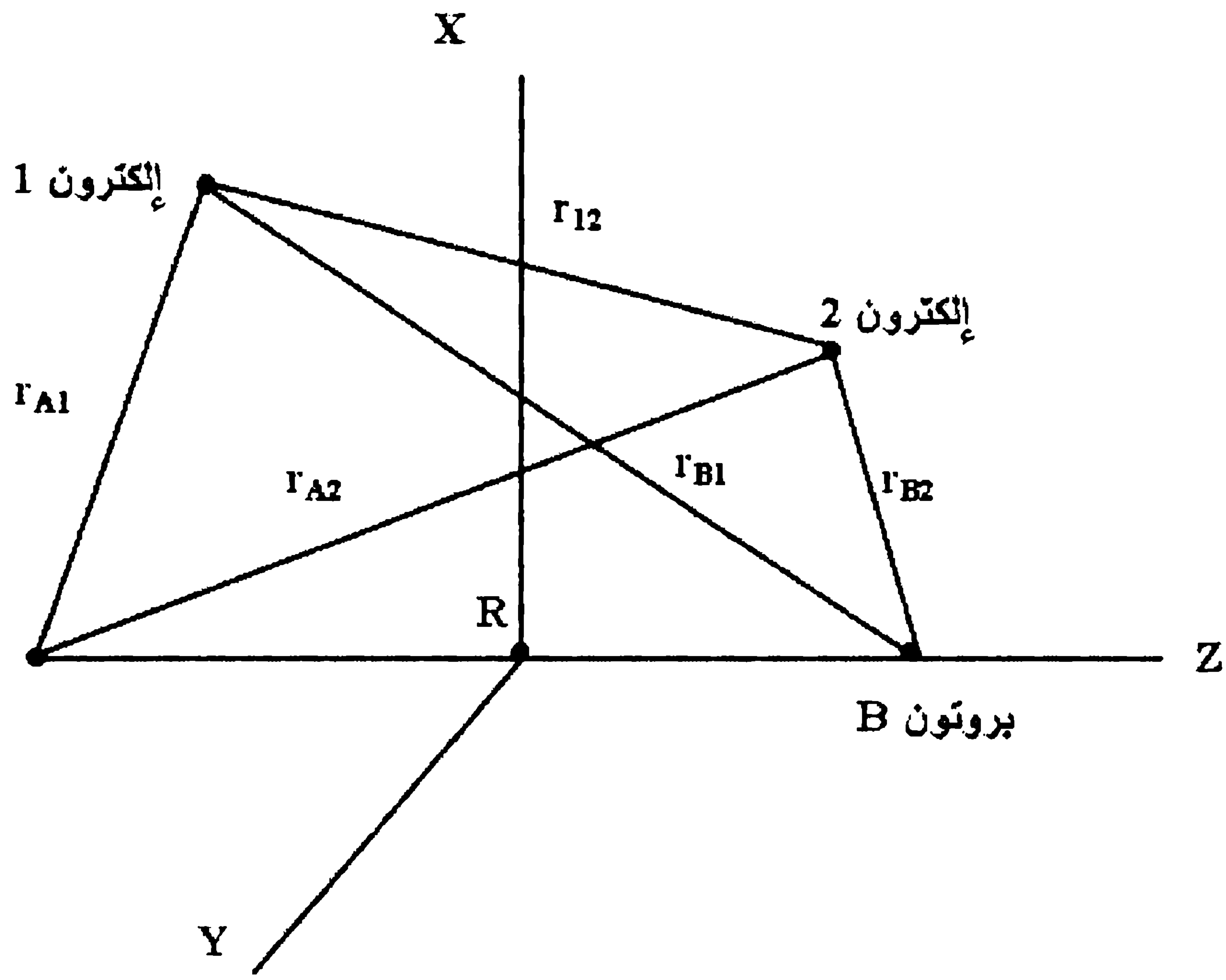
فالرمز **g** يشير إلـــى أن دالـــة المـــدار لا تتغيــر عنــدما تنجــز عملية الانقلاب أي أن المدار يكون متماثلاً أمـــا الرمـــز **u** فيـــدل علـــى أن دالة المدار تغير الإشارة عنـــدما تنجـــز عمليـــة الانقـــلاب، أي أن المـــدار هو مضاد التماثل .

ب) جزىء الهيدروجين H_2 :

إن توسيع المعالجة السابقة (مـــع أيـــون H_2^+) لتـــشمل جـــزىء الهيدروجين أمر واضح المعالم ولكن الحسابات تزداد تعقيدًا .

ففي جزىء الهيدروجين والمبـــين فـــي الـــشكل التـــالي بالإضـــافة إلى تجاذبـــات إلكتـــرون – نـــواة وتنـــافر نـــواة – نـــواة يوجـــد تنـــافر إلكترون – إلكترون .

وفـــي الحقيقـــة يعتبـــر الحـــصول علـــى حـــل مـــضبوط أمـــر غير ممكن والخطوات التي يمكن اتباعها هنا تشابه تلك المتبعـــة مـــع H_2^+ (إلا أنها أكثر صـــعوبة) والـــدالات المختـــارة التـــي سنـــستخدمها هنـــا تشابه تلك المعطـــاة فـــي معادلـــة **(180)** ويوضـــع كـــل إلكتـــرون فـــي مدار يرمز له بـــ ψ .



المسافات المستعملة في مناقشة مسألة جزيء الهيدروجين

$$\left.\begin{aligned} \psi(1) &= \frac{1}{N}\,[1s_A(1) + 1s_B(1)] \\ \psi(2) &= \frac{1}{N}\,[1s_A(2) + 1s_B(2)] \end{aligned}\right\} \qquad \ldots (188)$$

أما الدالة التي نستخدمها لمعادلة شرودنجر فهي تساوي حاصل ضرب الدالتين $\psi(1)$ و $\psi(2)$ أي أن :

$$\psi_1 = \frac{1}{N}\,\psi(1)\,\psi(2) \qquad \ldots (189)$$

حيث **N** هو ثابت التناسق .

وعند تعويض معادلة **(188)** في معادلة **(189)** ومن ثم ترتيب الحدود نحصل على :

$$\psi_1 = \frac{1}{N^2} [1s_A(1) 1s_A(2) + 1s_B(1) 1s_B(2)] + \frac{1}{N^2} [1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_A(2) 1s_B(1)]$$

$$= \psi_{ionte} + \psi_{cov}$$

حيث .cov تشير إلى الخاصية التساهمية و **ionic** إلـى الخاصـية الأيونية إن أول حدين في المعادلة أعلاه هما حدا الأيونيـة **ionic terms** . وهنا نرى أن كلا الإلكترونين على إحدى النواتين . أما الحدين الأخيرين فهما حدي التساهمية **covalent terms** وهنا يتم المشاركة بالإلكترون .

إن الطاقة المحسوبة من استخدام هذه الدالة غير مرضـية ، هـذا لا يثير دهشتنا لأن هذه الدالة تتضمن ثقـلاً متـساويًا مـن الحـدود الأيونيـة والتساهمية فإذا أهملنا الحدود الأيونية كليًا فإننا سنحصل علـى قـيم جيـدة ومنسجمة مع النتيجة العملية .

ويمكن الحصول على نتيجة أكثر جودة عندما نضع عاملاً متغيرًا λ في حدود الأيونية، ومن ثم نخفض الطاقة إلى الحد الأدنى بإجراء التفاضـل نسبة إلى ذلك المتغير هذه الطريقة تعطي $\lambda = 0.16$.

إن الدالات الموجية التي اخترناها قد أعطت طاقة ربـط (أو طاقـة جهد) أقل من قيم الطاقة للذرات المنفصلة .

أما الآن فنختار دالة موجية جديدة وكما يلي :

$$\left.\begin{aligned} \psi(1) &= \frac{1}{N} [1s_A(1) - 1s_B(1)] \\ \psi(2) &= \frac{1}{N} [1s_A(2) - 1s_B(2)] \\ \psi_{11} &= \frac{1}{N} \psi(1)\psi(2) \end{aligned}\right\} \quad \dots (190)$$

وكما هو واضح فإن هذه الدالة الموجية (ψ_{11}) تعطي دائمًا قيمًا طاقية أعلى من طاقة الذرات المنفصلة . وبذا فالجزيئة تكون غير مستقرة عندنا تصف بواسطة ψ_{11} ويقال لها أوربيتال مضاد الارتباط في حين تمثل ψ_1 الأوربيتال الارتباطي .

وصف نظرية رابطة – التكافؤ لجزيئة الهيدروجين :

لقد افترضنا أعلاه بأن المدار الجزيئية قد تكونت ثم أضيفت الإلكترونات لتكوين الجزيئة . وهناك طريقة أخرى تفترض بأن كل ذرة ستحتفظ بكيانها عند تكوين الجزيئية .

أي يحصل الإلكترون **(1)** على الذرة **A** والإلكترون **(2)** على الذرة **B** أما الدالة الموجية لمثل هذا النوع فتكتب كالآتي :

$$\psi'_1 = 1s_A(1)\,1s_B(2) \qquad \ldots (191)$$

لهذه الدالة قد أعطت أقل طاقة مقدارها **0.4 eV** – عند مسافة **1A°** وعند مقارنتها بالنتيجة العملية **4.745 eV** – عند **0.74A°** فهو واضح أن النتيجة النظرية أعلاه غير مشجعة .

وقد أجرى تحسينًا لهذه الدالة الموجية بأخذ مبدأ المشاركة الإلكترونية بنظر الاعتبار أي :

$$\psi'_{11} = 1s_A(2)\,1s_B(1) \qquad \ldots (192)$$

وعند توحيد ψ'_1 , ψ'_{11} نحصل على :

$$\psi'_S = \frac{1}{N}[\,\psi'_1 + \psi'_{11}\,]$$

$$= \frac{1}{N}[\,1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)\,] \qquad \ldots (193)$$

هذه الدالة الموجية (وهي تسمى بدالة هيتلر – لندن أو دالة رابطة التكافؤ) قد أعطت أقل طاقة مقدارها **3.14 eV** – عند **0.469** – . وهي نتيجة مقبولة عند مقارنتها بالنتيجة العملية المذكورة أعلاه . ومن عيوب الدالة الموجية ψ'_S أنها تحوي حدودا تساهمية فقط ، وعند إضافة .

$$\psi_{III} = 1s_A(1)\,1s_A(2)$$

$$\psi_{II} = 1s_B(1)\,1s_B(2)$$

سوف يحسن من النتيجة .

مخططات الترابط : Correlation Diagrams :

لقد استخدمنا سابقًا حل ذرة الهيدروجين في إعطاء الجدول الدوري للعناصر ، وبالرغم من كون التداخلات الإلكترونية في الذرات المتعددة الإلكترونات هي معقدة إلا أن عدد الحالات الإلكترونية هي نفس تلك المحددة لذرة الهيدروجين وأن استخدام طريقة مماثلة مع الجزيئات سيكون ذا فائدة .

فمخططات الترابط تعني عدد الحالات الإلكترونية **electronic states** في الجزيئات الثنائية الذرة مع أعداد الكم المناظرة للأوربيتالات الجزيئية . إن الأوربيتالات الجزيئية هذه تكون مرتبطة بالحالات الإلكترونية للذرات المنفصلة والذرات المتحدة .

ويمكننا الحصول على تصور واضح للمستويات الطاقية النسبية للمدارات الجزيئية وذلك باستخدام الذرة المتحدة . فلو تصورنا أننا بدأنا بذرتين هيدروجين ومن ثم سمحنا لهما بالاقتراب حتى الالتحام وتكوين ذرة الهيليوم .

بهذه الطريقة نستطيع ربط **correlate** الأوربيتالات الذرية الأولية في ذرات الهيدروجين مع المدارات الذرية النهائية في ذرة الهيليوم أما المدارات الجزيئية لـ H_2 فإنها تقع في مكان ما على الخط الواصل بين الحالتين الأولية والنهائية عند المسافة النووية البينية الصحيحة لجزيء الهيدروجين .

فإذا تصورنا اندماج النواتين في نواة واحدة لها $Z = 2$ وهي تعود إلى أوربيتال 'He (أيون الهليوم) الذري (وما ذكرنا أعلاه هو أننا لا نعني في الحقيقة يمكنها الاندماج لأن هذا غير ممكن بسبب التنافر بين النوى) ومع ذلك يمكننا إهمال هذه التنافرات عندما نريد بناء مخططات الترابط .

وعندها سترى أن أوربيتالي **1s** في H'_2 سيتحدان لتكوين مدار σg الجزيئي . فإذا سمحنا للنواتين بالتراكيب ($R = 0$) فإننا سنحصل على مدار شبيه 'He الذري الذي يمتلك خصائص **1s** . وسوف نرمز للمدار الذري المتحد بـ $1s\sigma_q$ وللأوربيتال الذري المنفصل (المستقل) σ_a (1s) من أجل توضيح العلاقة بين الاثنين .

وكما هو الحال مع الجدول الدوري للعناصر حيث كان يعطينا التسلسل في ملء المدارات الذرية ، فإن مخططات الترابط تعطينا التسلسل في ملء المدارات الجزيئية .

وعندما نستخدم مبدأ البناء (**Aufbau Principle**) الذي مر ذكره سابقاً حيث نضيف الإلكترونات لأقل مستوى طاقي متوفر مع مراعاة عدم خرق مبدأ باولي للاستثناء (لا يوجد إلكترونين لهما نفس البرم ويحتلان نفس الأوربيتال) والآن لنأخذ المثال التالي :

مثـــــال :

اذكر تسميات الأوربيتال الجزيئي :

١- جزيئة الهليوم He_2 .

٢- جزيئة النتروجين N_2 .

ثم ما هي رتبة الرابطة وكذلك عدد الإلكترونات غير المزدوجة في كل منها .

الحـــــل :

١) جزيئة الهليوم He_2 :

يمتلك He_2 أربع إلكترونات . ويدخل الإلكترون الأول إلى σ (1s) وببرم معلوم (وعادة يشار لاتجاه البرم بسهم كما هو مبين أدناه) :

ويدخل الإلكترون الثاني إلى σ (1s) وببرم معاكس لبرم الإلكترون الأول .

$\uparrow\downarrow$ $\sigma^*(1s)$

$\uparrow\downarrow$ $\sigma(1s)$

إن كل أوربيتال يسع لإلكترونين فقط لذا فإن الإلكترون الثالث والرابع سيدخلان الأوربيتال اللاحق σ^* (1s) وستكون تسمية الأوربيتال الجزيئي بـ He_2 بالشكل $\sigma\,(1s)^2\,\sigma^*\,(1s)^2$ ولا توجد إلكترونات منفردة .

$$b = \frac{N_B - N_{AB}}{2} \quad \dots (194)$$

حيث N_B عدد الإلكترونات الارتباطية N_{AB} هو عدد الإلكترونات المضادة الارتباط وبالنسبة لـ He_2 تكون رتبة الآصرة :

$$b = \frac{2-2}{2} = 0$$

ولذلك لا يوجد ميل لـ He_2 بتكوين مركب مستقر .

٢) جزيئة النتروجين N_2 :

إن عـــدد الإلكترونـــات الموجـــودة فـــي الجزيئـــة هي **14** . وستملأ الإلكترونـات الثمانيـة الأولـى الأوربيتـالات التاليـة : $\sigma (1s)^2\ \sigma^* (1s)^2\ \sigma (2s)\ \sigma^* (2s)^2$.

وهـذا سـيترك سـتة إلكترونـات التـي بـدورها سـتدخل الأوربيتالات الجزيئة المتكونة مـن أوربيتـالات **p** . فـالإلكترون التاسـع سيدخل في إحدى أوربيتـالي π (2p) ويـدخل الإلكتـرون العاشـر فـي الآخر كما هو مبين أدناه :

----------------- σ* (2p)

----------------- π* (2p)

----------------- σ (2p)

----- ↑-----↑--- π (2p)

ويدخل الإلكترون الحادي عشر والثاني عشر إلى أوربيتالي π (2p) وببرم معاكس ولم يبق سوى إلكترونين سيملأن σ (2p) أي :

------------------- σ* (2p)

------------------- π* (p)

--------↑↓-------- σ (2p)

----↑↓------↑↓--- π (2p)

ولا توجد هنا إلكترونات منفردة ، أما رتبة الرابطة **b** فهي :

$$b = \frac{N_p - N_{AB}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

وتكون تسمية الأوربيتال الجزيئي كالآتي :

$$\sigma (1s)^2\ \sigma^* (1s)^2\ \sigma (2s)^2\ \sigma^* (2s)^2\ \pi (2p)\ \pi^* (2p)^2\ \sigma (2p)^2$$

أما الآن فنضيف بعض الشيء عن أشكال المدارات المتكونة :

إن أبسط طريقة لتصور هذه المدارات الجزيئية هو تقريب مدارات من بعضها البعض للتداخل ويمكن عمل هذا تخطيطيًا من دون صعوبات . ولكن بنفس الوقت توجد نقطة مهمة يجب إنجازها قبل كل شيء . هذه النقطة تتعلق بالتماثل **symmetry** .

إن الدالات المكونة للأوربيتالات الذرية والجزيئية تكون متماثلة **symmetrical** ومضادة التماثل **antisymmetrical** نسبة إلى التغير في إشارة جميع الإحداثيات .

فإذا كانت الدالة تمتلك خاصية التماثل (أي أن : **f (x,y,z) = f (- x, - y, - z)**) يعطي لها الرمز السفلي **g** (وهو مشتق من **gerade**) أما في حالة الدالة **f (x, y, z) = - f (- x, - y, -z)** فهي مضادة التماثل ويعطي لها الرمز السفلي **u** (وهي من **ungerade**) .

إن الدالة **s** هي دائمًا موجبة ، أما دالة **p** فهي موجبة لقيم الإحداثي الموجبة وتكون سالبة لقيم الإحداثي السالبة .

وإذا جعلنا أوربيتالين يتداخلان فإننا ينبغي أن نأخذ إشارة الدالة بنظر الاعتبار كما هو مبين في الشكل نفسه . ومما نلاحظه من الشكل أن الأوربيتالات الجزيئية الارتباطية تحتوي على كثافة إلكترونية متمركزة بين النواتين .

وهذه الحالة في حالة ارتباطية لأن الإلكترون الموجود في النواتين يكون مجذوبًا لكليهما . أما في حالة الأوربيتالات المضادة الارتباط ، تقع الكثافة الإلكترونية خارج الحيز الموجود بين النواتين وبالتالي فهي لا تساهم بالترابط .

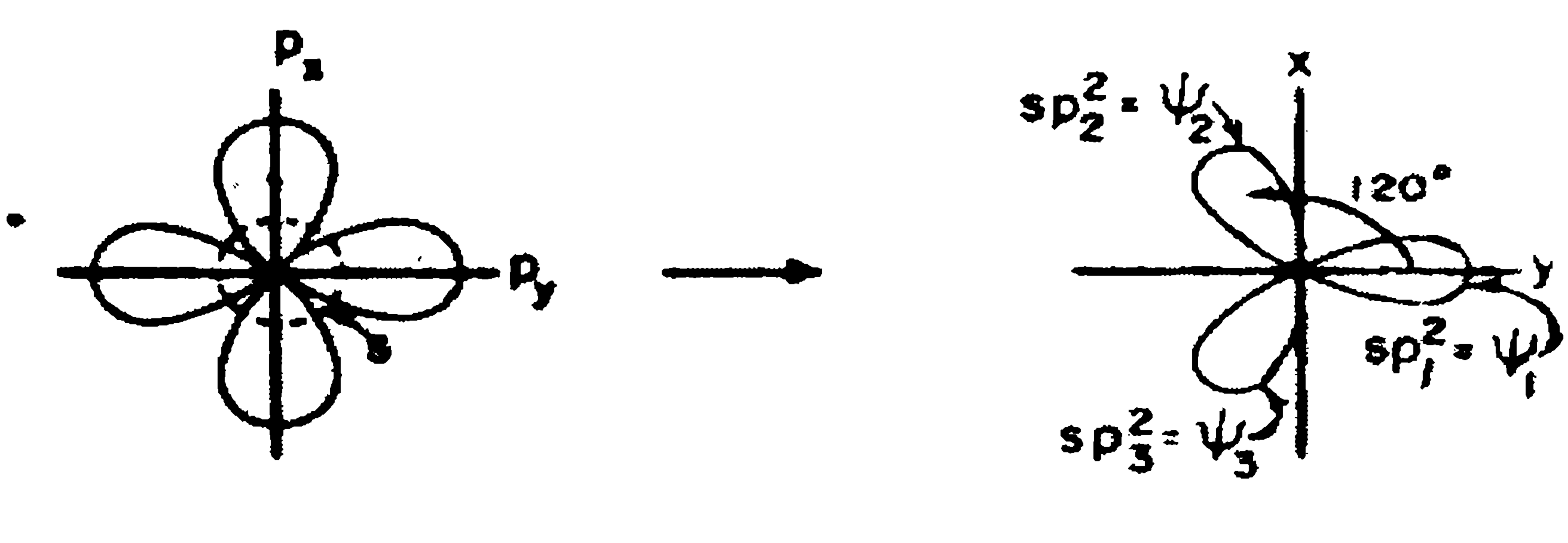
التهجيـــن : Hybridization :

إن امتلاك الجزيئات لأشكال محددة يعني وجود خاصـــية اتجاهيـــة للروابط المتكونة حول ذرة ما . ومن الطرق التي تعالج هذه المسألة الطريقة الهندسية **geometrical approach** . وهنا ينبغي الإقرار بإمكانية الـــروابط التساهمية بامتلاكها خاصية اتجاهية .

وسنحاول تكوين مدارات هجينية تلائم هـــذه الاتجاهـــات . وكثيـــرًا ما تصادق فـــي الدراســـات الكيميائيـــة التهجـــين **sp** و sp^2 و sp^3 و .... وهذه الحدود تعني أننا أخذنا دالـــة وجعلناهـــا تتحـــد (أو تتـــداخل) مـــع واحـــدة مـــن دالات **p** أو اثنـــين أو ثلاثـــة منهـــا لتعطـــي أوربيتـــالين أو ثلاثة أو أربعة مهجنة .

ولنفترض أننـــا نريـــد أوربيتـــالات sp^2 المتكونـــة والتـــي تمتلـــك التوجيه المحدد الآتي :

وهنا يظهر لنا أنه توجد دالة **p** لم تشترك وهـــي العموديـــة علـــى المستوى **xy** . وإن القواعد العامة الممكن اتباعها هي :



١) نـــستخدم طريقـــة **LCAO – MO** (طريقـــة الاتحـــاد الخطـــي للمـــدارات الذريـــة **LCAO** مـــن أجـــل تكـــوين مـــدارات الجزيئيـــة **MO**) : ψ (الأوربيتال الهجين) $= \sum c_{ji} \phi_i$.

٢) تكون المدارات الهجينية متناسقة :

$$= \sum_j c_{ij}^2 = 1 \qquad , \sum_i c_{ji}^2 = 1$$

٣) تكون مساهمة ϕ_X (مدار s) إلى جميع المدارات الهجينية هي متساوية .

٤) إن المدار الذري العمود على تلك المختارة للمدار الهجين سوف لا يساهم في المدار الهجين .

ولنفترض أننا استعملنا دالات 2s , 2p (ملاحظة سنهمل الرقم 2) ومن أجل تبسيط الرموز نجعل :

$$\phi p_X = \phi_X$$

$$\phi p_y = \phi_y$$

$$\phi p_Z = \phi_Z$$

والآن نطبق القاعدة الأولى :

$$\left.\begin{aligned} \phi_1 &= C_{1S}\,\phi_S + C_{1X}\,\phi_X + C_{1y}\,\phi_y + C_{1Z}\,\phi_Z \\ \phi_2 &= C_{2S}\,\phi_S + C_{2X}\,\phi_X + C_{2y}\,\phi_y + C_{2Z}\,\phi_Z \\ \phi_3 &= C_{3S}\,\phi_S + C_{3X}\,\phi_X + C_{3y}\,\phi_y + C_{3Z}\,\phi_Z \\ \phi_4 &= C_{4S}\,\phi_S + C_{4X}\,\phi_X + C_{4y}\,\phi_y + C_{4Z}\,\phi_Z \end{aligned}\right\} \quad \dots (195)$$

ولقد بينا أعلاه أن ϕ_4 هي ϕ_Z (وهو يمثل دالة p غير المساهمة في المدار الهجين لذا فإن $C_{4S} = C_{4X} = C_{4y} = 0$ وكذلك وفقًا للقاعدة (4) يكون :

$$C_{1Z} = C_{2Z} = C_{3Z} = 0$$

وهكذا تختزل مجموعة المدارات الموجودة في معادلة (195) إلى :

$$\left.\begin{aligned}\phi_1 &= C_{1S}\,\phi_S + C_{1X}\,\phi_X + C_{1y}\,\phi_y \\ \phi_2 &= C_{2S}\,\phi_S + C_{2X}\,\phi_X + C_{2y}\,\phi_y \\ \phi_3 &= C_{3S}\,\phi_S + C_{3X}\,\phi_X + C_{3y}\,\phi_y \\ \phi_4 &= \phi_Z\end{aligned}\right\} \quad \ldots (196)$$

وعند استخدام قاعدتي (3) و (2) نكتب الآتي :

$C_{1s} = C_{2s} = C_{3s}$ (وفقًا لقاعدة (3)) ... (197)

$C_{1s}^2 + C_{2s}^2 + C_{3s}^3 = 1$ (وفقًا لقاعدة (2)) ... (198)

وعند حل معادلتي (197) و (198) نحصل على :

$$C_{1s} = C_{2s} = C_{3s} = 1 / \sqrt{3}$$

وعندئذ :

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi_s + C_{1x}\,\phi_x + C_{1y}\,\phi_y \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi_s + C_{2x}\,\phi_x + C_{2y}\,\phi_y \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi_s + C_{3x}\,\phi_x + C_{3y}\,\phi_y \\ \psi_4 &= \phi_Z\end{aligned}\right\} \quad \ldots (199)$$

وكما هو واضح ψ_1 تكون عمودية على x (لاحظ الشكل أعلاه) واعتمادًا على قاعدة (4) فإن P_x سوف لا تساهم للأوربيتال ψ_1 عندئذ يكون :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi_s + C_{1y}\,\phi_y \quad \ldots (200)$$

وباستخدام قاعدة (2) نكتب :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + (C_{1y})^2 = 1 \qquad \dots (201)$$

ومنها نحصل على :

$$C_{1y} = \sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \dots (202)$$

وعندئذ نكتب :

$$\left.\begin{aligned} \psi_{1y} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_y \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + C_{2x}\phi_x + C_{2y}\phi_y \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + C_{3x}\phi_x + C_{3y}\phi_y \\ \psi_4 &= \phi_s \end{aligned}\right\} \qquad \dots (203)$$

ومما نلاحظه أيضًا أن ψ_2 و ψ_3 كلاهما يقعان بزاويــة 60^o مــن المحور y وهذا يعني أن مسقطي ψ_3 , ψ_2 على المحور يكونان متــساويين أي أن : $C_{2y} = C_{3v}$ والآن نطبق القاعـــدة (2) علـــى ثوابـــت y فـــي المعادلة (203) .

$$\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2 + C_{2v}^2 + C_{3v}^2 = \frac{2}{3} + 2C_{2v}^2 = 1$$

ومنها نحصل على :

$$C_{2y} = C_{3y} = \pm\frac{1}{\sqrt{6}}$$

وستكون الأوربيتالات كما يلي :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_y$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_z + C_{2x}\,\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y \qquad \ldots (204)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_z + C_{3x}\,\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y$$

$$\psi_3 = \phi_z$$

ملاحظة :

كما هو واضح كما سبق تكـــون ($C_{2y} = C_{3y} = -\frac{1}{\sqrt{6}}$) أمـــا لإيجـــاد C_{2x} , C_{3z} فـــيمكن إيجادهـــا وفقـــاً لقاعـــدة (2) حيـــث يكـــون : $C_{2x}^2 + C_{3x}^2 = 1$. وبمـــا أن ψ_2 و ψ_3 تقعـــان بزاويـــة 30^o من المحور x فإن المسقطين سيكونان متساويين ما عدا اختلافهما بالإشـــارة على هذا الأساس فإن :

$$C_{2\infty} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ ,\ C_{3\infty} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

وهكذا نكتب الأوربيتالات النهائية كالآتي :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\phi_y$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_\infty - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y \qquad \ldots (205)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_x - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_y$$

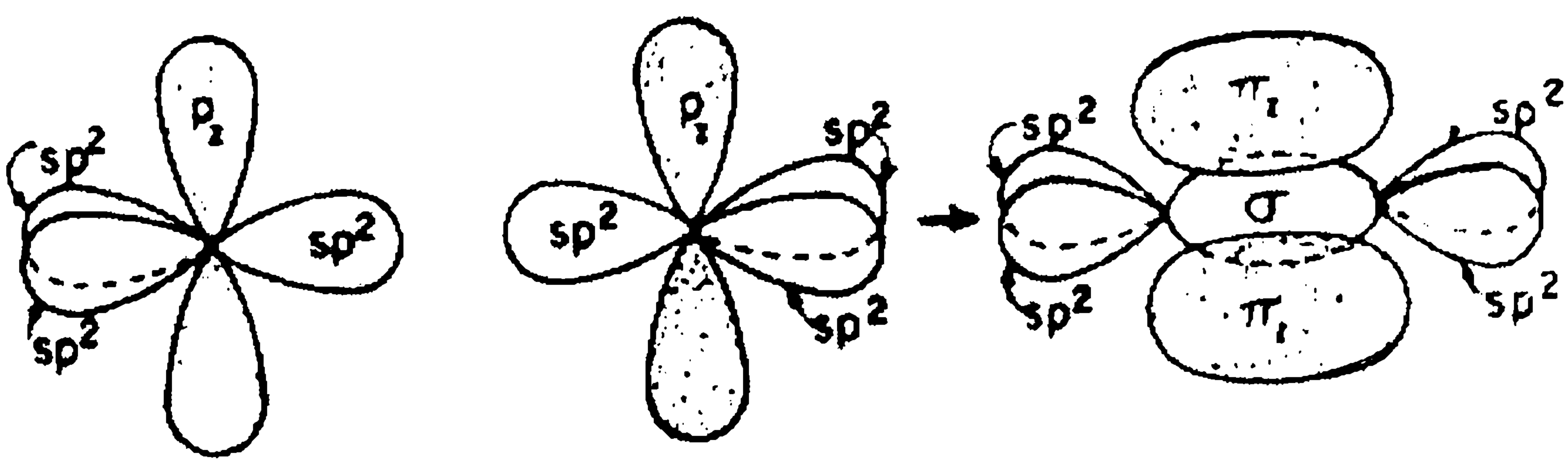
$$\psi_4 = \phi_z$$

وقبل النظر في أشكال الأوربيتالات الهجينية يمكنك التمـــرين علـــى تركيب أوربيتالات هجينية أخرى .

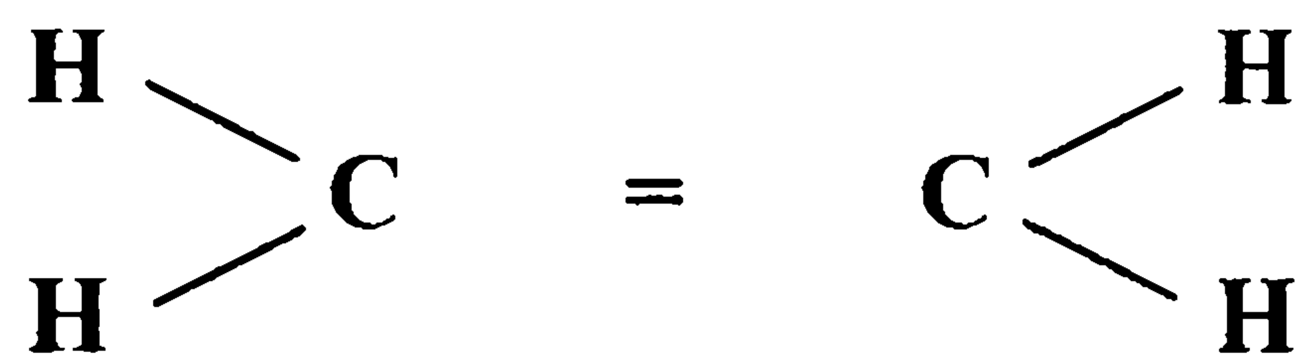
والآن نرجع لننظر في أشكال المدارات الهجينية ولنأخذ أولاً :

١- النـــــوع sp^2 :

إن أشـــكال المـــدارات التـــي غالبًـــا مـــا نراهـــا فـــي دروس الكيمياء العضوية يمكن الحصول عليها بسهولة مـــن المـــدارات الهجينيـــة . فمثلاً إذا كان عندنا ذرتان فما تهجين من نـــوع sp^2 وبعـــد تـــداخل هـــاتين الذرتين فإننا سنحصل على الصورة الجانبية التالية :



إن تراكب أوربيتالي sp^2 يعطي رابطة σ أمـــا التـــداخل الجـــانبي لأوربيتالي p_2 . العمودية على sp^2 سيعطي رابطة π وكلا التداخلين سيعطي رابطة مزدوجة وأبسط مثال على ذلك هو الأثيلين :

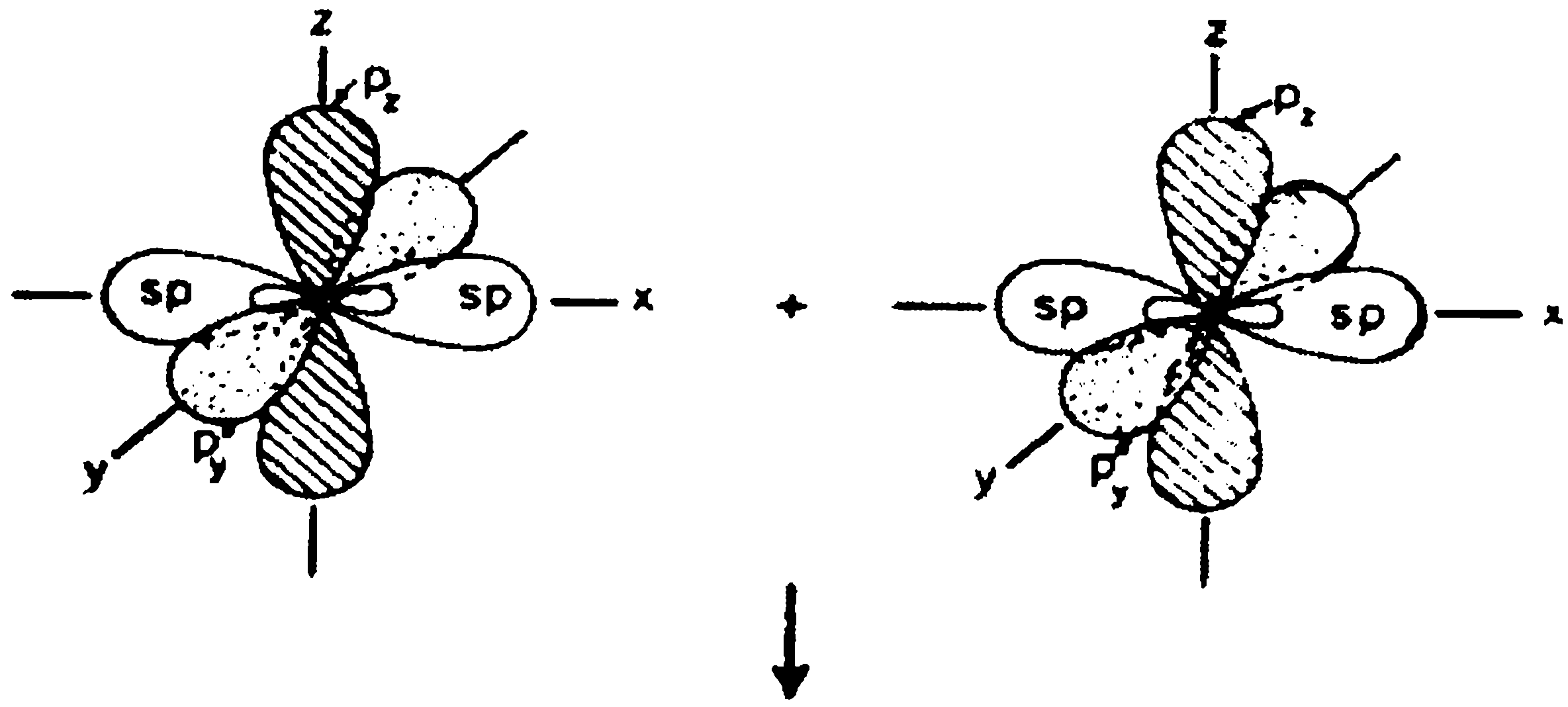


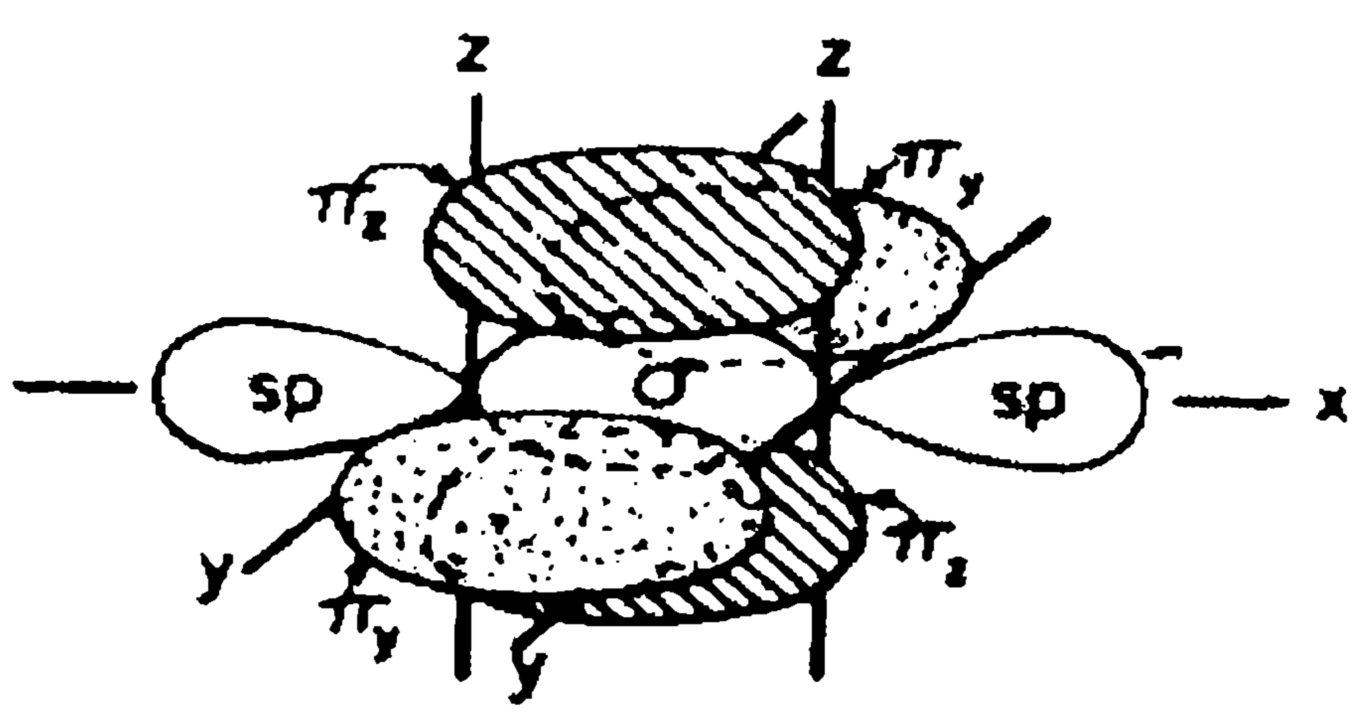
أما ذرات الهيدروجين فترتبط بالكربون وذلك عن طريـــق تراكـــب مدار الهيدروجين s مع مدار الكربون الهجين sp^2 .

٢- النـــــوع sp :

إن اقتراب ذرتين مهجنة من نـــوع sp يوضـــح بالـــشكل التـــالي ، إن أوربيتـــالي p_z يتـــداخلان لتكـــوين π_2 ذي فـــص فـــوق المـــستوى xy وآخر تحته .

ونفس الشيء يحدث لمداري p_y وتكوين مدار π_y فوق وتحت المستوى xz . أما مداري sp المقابلة لبعضها البعض سوف تتداخل فيما بينها لتكوين رابطة σ .





والنتيجة هي تكون رابطة ثلاثية بين الذرتين ، كما هو الحال في الأستيلين H – C ≡ C – H أما ذرتا الهيدروجين فتتداخل عن طريق مدار S لكل منها مع مداري sp الهجيني المتبقي لكل ذرة كربون .

٣- النوع sp^3 :

إذا استخدمت جميع أوربيتالات p الثلاثة لتكوين أوربيتال هجيني مع أوربيتالات s فإن النتيجة هي sp^3 وأبسط مثال على هذا النوع هو الميثان

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

الذي يأخذ شكلا رباعي السطوح **tetrahedral shape** .

الباب الثامن

نظرية أوربيتال هيكل الجزيئي في كيمياء الكم

لقد ظهرت الأهمية الكبيرة لهذه النظرية في مجال الكيمياء العضوية حيث كان الهدف هو ربط خواص الجزيئات غير المشبعة . وسوف ننظر أولاً في التقريبات الأساسية التي نحتاجها من أجل تطبيق النظرية ومن ثم سنرى كيف يتم تطبيقها على بعض الجزيئات العضوية المزدوجة المتبادلة الروابط .

إن السمة المميزة لهذه الجزيئات هي إمكانية تصنيف إلكتروناتها التكافؤية إلى طائفتين منفصلتين هما إلكترونات سجما σ (وهي متمركزة بقوة في الروابط وهي تكون غير فعالة نسبيًا) .

وإلكترونات باي π (فهي أكثر فعالية وتلعب دورًا رئيسيًا في التفاعلات الكيميائية للجزيئات وهي غير متمركزة بل أنها متحركة فوق الهيكل الكربوني للجزيئة) . وسوف نهتم هنا بأنظمة إلكترونات باي فقط .

وقد لوحظ أن العديد من هذه الجزيئات المتبادلة تتمتع باستقرارية غالية فمثلاً عند قياس الحرارة المتحررة من هدرجة ثلاث مولات من السايكلوهكسين **Cyclohexene** لتكوين ٣ مولات من السايكلوهكسان قد وجد أن **ΔH = - 359 kJ** أي أن :

$$3C_6H_{10}(g) + 3H_2(g) \rightarrow 3C_6H_{12}(g) \qquad \Delta H = -359\,kJ$$

أما البنزين عند هدرجته كليًا بثلاث مولات من الهيدروجين فقد وجد أن : $\Delta H = - 206$ kJ . وهي بوضوح تشير إلى تحرر طاقة أقل عند هدرجة ثلاثة روابط من البنزين والفرق هو 150 kJ ويسمي هذا الفرق بطاقة اللاتمركز **delocalization energy** وهي ثبات إضافي نتيجة لتحرك إلكترونات باي فوق كل النظام الحلقي في البنزين .

وقد سمي هذا الفرق وفقًا لنظرية رابطة – التكافؤ بطاقة التأرجح أو الرنين **resonance energy** والتأرجح أو الرنين في ميكانيك الكم يحدث عندما تتحد الدالتان الموجيتان أو أكثر التي نكتبها للنظام لإعطاء دالة موجية جديدة تكون أقرب لوصف النظام بصورة صحيحة .

فإذا كنا نستطيع كتابة الدالة الموجية الحقيقية فبالتأكيد يمكننا إيجاد الطاقة الحقيقية مباشرة وطالما أننا لا نستطيع عمل هذا ، لذا نكتب عدد من الدالات الموجية التقريبية . ونعلن بعد ذلك بأن الدالة الموجية الحقيقية هي اتحاد لجميع هذه الدالات .

أما لبناء الأوربيتالات الجزيئية فتطبق طريقة **LCAO** ذلك أننا نفترض أن الأوربيتال الجزيئي ψ يمكن كتابته بشكل اتحادات خطية :

$$\psi_1 = \sum_{\mu} a_{i\mu} \phi_{\mu} \qquad \ldots (206)$$

حيث ψ_{μ} هي أوربيتالات **p** التي تساهم في نظام باي .

وباستخدام طريقة التغيير سنحصل على طائفة من معادلات العوامل كما في معادلتي **(159)** , **(160)** التي تمتلك حلاً مهما إذا كانت المحددة التجريدية أو ما تسمى بمحدد العوامل تساوي صفرا . وبهذا نحصل على المعادلة ذات الشكل التالي :

$$\begin{vmatrix} (H_{11}-E_i S_{11})\,(H_{12}-E_i S_{12}) \,........\, (H_{1N}-E_i S_{1N}) \\ (H_{21}-E_i S_{2}1)\,(H_{22}-E_i S_{22}) \,........\, (H_{2N}-E_i S_{2N}) \\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ .....\ ..... \\ (H_{N1}-E_i S_{N1})(H_{N2}-E_i S_{N2}) \,........ (H_{NN}-E_i S_{NN}) \end{vmatrix} = 0 \quad ...(207)$$

إن الظواهر التي تميز طريقة هيكل من طـــرق LCAO الأخـــرى هي التقريبات التالية المستخدمة لأجل تبسيط المحـــددة فـــي معادلـــة (207) هي كما يلي :

١) تكون H_{ii} هي لكل ذرة كربون وتكون مساوية للتكامل الكولومي α .

٢) تكون H_{ij} مساوية للتكامل الترابطي β إذا ترابطت الذرتين **j , I** .

٣) تكون H_{ij} مساوية لصفر إذا لم تترابط الذرتان **j , I** .

٤) تكون S_{ii} مساوية لواحد .

٥) تكون S_{ij} مساوية لصفر (وطبيعي أن : $i \neq j$) .

وسنوضح الآن كيفية استخدام هذه التقريبـــات لـــبعض مـــن الجزيئـــات العضوية وهي :

الأثيليـــــن ($CH_2 = CH_2$) :

يوضح الشكل التالي جزيئة الأثيلين مع أوربيتالات **2p** التي تعتبـــر الطائفة الأساس لحساب طاقات إلكترونات باي .

وبتطبيق طريقة **LCAO** على إلكترونات باي نحصل على :

$$\psi_i = a_{i1}\,\phi_1 + a_{i2}\phi_2$$

حيث ϕ_1 , ϕ_2 هما أوربيتالات **2p** الذريان .

أما محددة العوامل فتكون هنا ذات أبعاد **2 × 2** وكالآتي :

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E_iS_{11}) & (H_{12} - E_iS_{12}) \\ (H_{21} - E_iS_{21}) & (H_{22} - E_iS_{22}) \end{vmatrix} = 0$$

وباستخدام تقريبات هيكل تصبح هذه المحددة كما يلي :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta \\ \beta & \alpha - E_i \end{vmatrix} = 0$$

أو نكتبها بالشكل التالي :

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E_i}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E_i}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

وعند استخدام $x = \frac{\alpha - E_i}{\beta}$ فسوف نكتب المحددة أعــلاه بالــشكل المبسط التالي :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ومنها نحصل على :

$$x^2 - 1 =$$
$$x = \pm 1$$

وعلى هذا الأساس تكون :

$$E_i = \alpha \pm \beta$$

أي أن :

$$E_i = \alpha = \beta \text{ , } E_2 = \alpha - \beta$$

وبما أن من α , β سالبتان لذا فإن : $E_1 < E_2$.

وإذا أخذنا α على أساس أنها تمثل طاقــة إلكتــرون p المتمركــز على ذرة الكربون فإننا سنلاحظ أن β ستمثل طاقة الثبــات لنظــام بــاي .
انظر الشكل التالي :

$$E_2 = \alpha - \beta \qquad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$$

α - - - - - - -

$$\uparrow\downarrow \; E_1 = \alpha + \beta \qquad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

حيث نرى في الشكل أن الإلكترونين قد شغلا أوربيتال π في الأثيلين وإن الطاقة الكلية للإلكترونات باي (E_π) هي :

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

ويمكننا تعيين عوامل الدالتين في المعادلة :

$$\psi_i = a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2$$

كما يلي :

نكتب أولاً معادلتي العوامل أي المعادلتين التجريديتين للأثيلين ستكون :

$$(I)\quad a_{i1}x + a_{i2} = 0$$

$$(II)\quad a_{i1} + a_{i2}x = 0$$

وبالنسبة لقيمة $x = +1$ تكون .

$$(I)\quad a_{i1} + a_{i2} = 0$$

أو :

$$a_{i1} = - a_{i2} \qquad \ldots (208)$$

والآن نجري عملية التناسق للأوربيتال الجزيئي ψ_i :

$$\int \psi_i^2 \, d\tau = 1$$

$$\int (a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2)^2 \, d\tau = 1$$

وهذه المعادلة بعد فتحها وتطبيق شرط التعامدية – التناسقية تصبح بالـشكل التالي :

$$a_{i1}^2 + a_{i2}^2 = 1$$

نعوض معادلة (208) في معادلة (209) نحصل على :

$$a_{i1}^2 + (-a_{i1})^2 = 1$$

ومنها نحصل على :

$$a_{i1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \dots (210)$$

وعند تعويض قيمة 2_{i2} هذه في معادلـــة (208) سنحـــصل علـــى قيمة a_{01} وهي :

$$a_{i2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \dots (211)$$

وبالنسبة لقيمة x = - 1 نتبع نفس الطريقة أعلاه وسنحصل على :

$$a_{i1} = a_{i2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

والآن نكتب الدالتين بصورة كاملة وكما يلي :

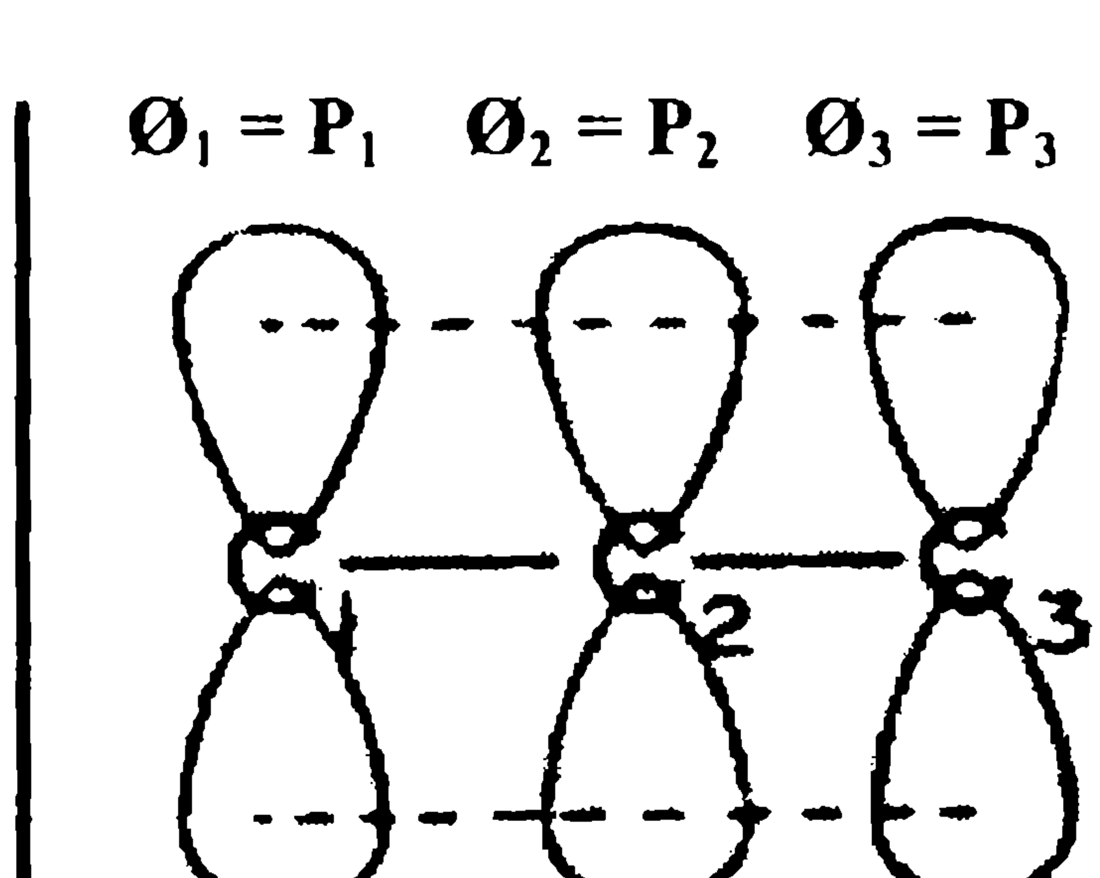
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad (\text{لحالة } x = -1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 \quad (\text{لحالة } x = +1)$$

شـــق الأليـــــل :

يوضح الشكل التالي أوربيتالات 2P التي تعتبـــر الطائفـــة الأســـاس لحساب إلكترونات باي .

وبطريقة مشابهة لتلك المستخدمة مع الأثيلين نكتب أوربيتالات الجزيئية ψ_i :



أوربيتالات P الذرية في أنظمة الأليل

$$\psi_i = a_{i1}\phi_1 + a_{i2}\phi_2 + a_{i3}\phi_2 ,$$

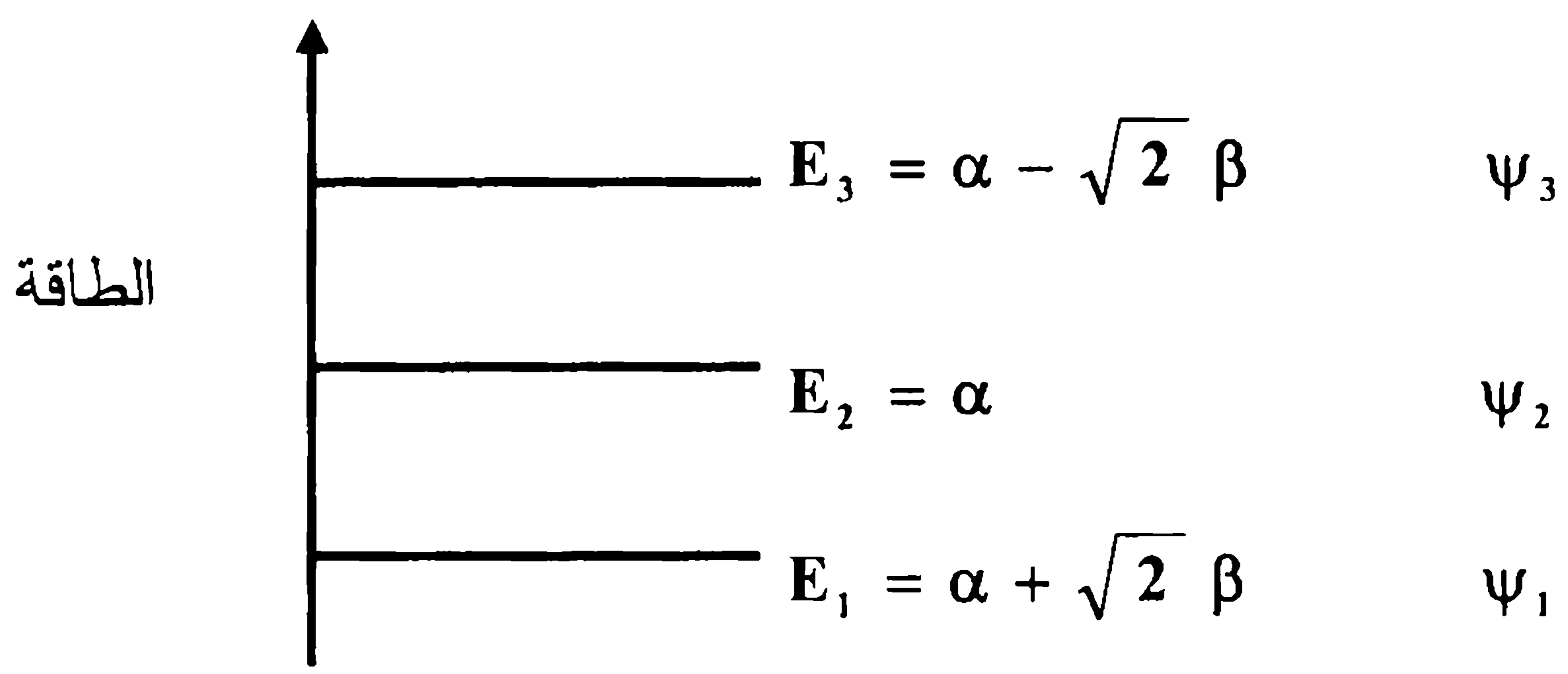
وإذا وجدت ثلاثة أوربيتالات في الطائفة الأساس فستكون عندنا ثلاث معادلات تجريدية وهذه المعادلات تعطي محددة ذات أبعاد **3 × 3** صيغتها بعد استخدام تقريبات هيل كالآتي :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E_i & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E_i & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ومنها نحصل على :

$$x^3 - 2x = 0$$
$$x = 0 \;,\; x = +\sqrt{2} \;,\; x = -\sqrt{2}$$

وهكذا سيكون عندنا :



وستكون الطاقة الكلية لإلكترونات **π** المتحركة في هذا النظام على الجزيئة هي :

$$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\,\beta) + \alpha \qquad = 3\alpha + 2\sqrt{2}\,\beta$$

أما إذا أردنا حساب الطاقة الكلية على أساس أن الرابطة المزدوجة متمركزة بين c_1 , c_2 أو بين c_2 , c_3 عندئذ سيكون عندنا إلكترونان في أوربيتال **π** (طاقتهما تساوي ($E = 2(\alpha + \beta)$ مثلما هو الحال في الأثيلين .

والإلكتـــرون الثالـــث ســـيكون فـــي أوربيتـــال P (أي ســـتكون طاقته $\alpha = E$) وبالتالي فإن الطاقـــة الكليـــة فـــي حالـــة التمركـــز هـــذه هـــي $E'_\pi = E\alpha + 2\beta$ وعلـــى هـــذا الأســـاس يمكننـــا إيجـــاد طاقـــة التأرجح $E_{res'}$ كما يلي :

$$E_{res} = E'_\pi - E_\pi$$

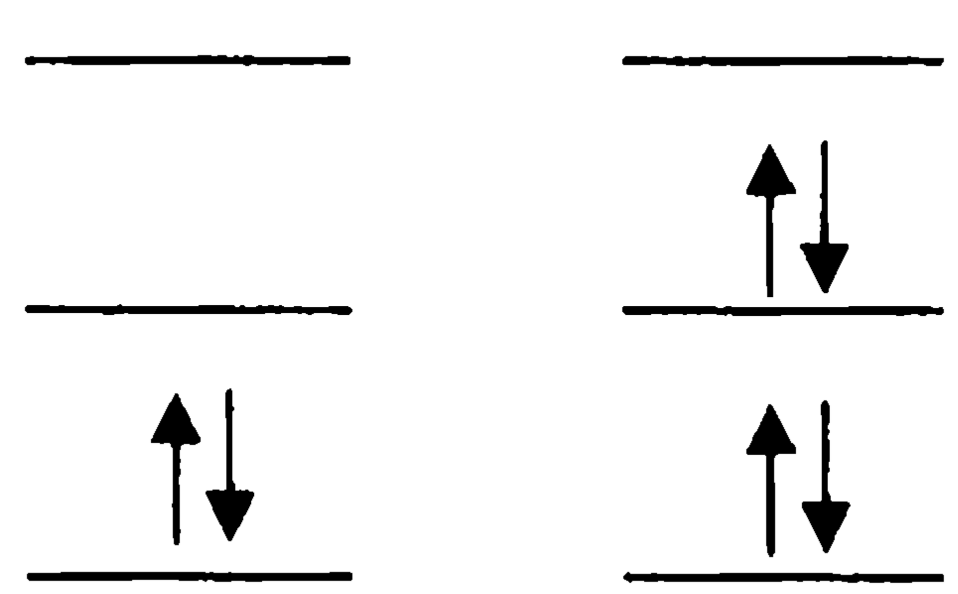
$$= (3\alpha + 2\beta) - (3\alpha + 2\sqrt{2}\ \beta) = -0.83\beta$$

إن قيمة β يتم تعيينها عمليًا وقد وجدت إنهـــا تـــساوي -75 kJ .

عندئذ سيكون للمول الواحد من جذر الأليل طاقة تأرجح :

$$E_{res} = (-0.83)(-75\ kJ) = 62\ kJ$$

أما إذا كان عنـــدنا أيـــون الأليـــل الموجـــب $CH_2 = CH^+ - CH_2$ فهنـــا ســـيكون عنـــدنا إلكترونـــات فـــي أوربيتـــالات ψ_1 ولا يوجـــد أي إلكترون فـــي أوربيتـــال P علـــى ذرة الكربـــون فـــي حـــين مـــع أيـــون الأليل السالب $CH_3 = CH^- CH_2$ يدخل إلكترونـــان إلـــى ψ_1 والإلكترونـــان إلى P كما هو مبين أدناه :



الطاقة

ψ_3 $E_3 = \alpha - \sqrt{2}\ \beta$

ψ_2 $E_2 = \alpha$

ψ_1 $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\ \beta$

الأيون السالب **الأيون الموجب**

وبنفس الطريقة المذكورة أعلاه يمكنك إيجاد طاقة التأرجح .

الباب التاسع

أمثلة محلولة وأسئلة عامة

مثال (١) :

دخل فوتون الأشعة السينية ذو الطول الموجي **150 pm** إلى الجزء الداخلي لذرة . وتسبب في طرد إلكترون . وقد تم قياس سرعة الإلكترون المطرود حيث كانت تساوي $1.14 \times 10^{7}\ ms^{-1}$ فكم هي طاقة ربط هذا الإلكترون في الذرة .

الحل :

حساب قانون حفظ الطاقة :

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} m v^{2}$$

حيث **hν** هي طاقة الفوتون وتكتب أيضًا بالشكل $h\,\frac{c}{\lambda}$ والآن :

$$(6.6 \times 10^{-34}\ Js)\left(\frac{2.9 \times 10^{8}\ ms^{-1}}{150 \times 10^{-12}\ m}\right) = \phi + \frac{1}{2}$$

$$(9.1 \times 10^{-31}\ kg)\ (2.14 \times 10^{7}\ ms^{-1})$$

ومنها نحصل على :

$$\phi = 11.04 \times 10^{-16}\ J = 6.9\,keV$$

مثال (٢) :

بأي عامل ستتغير سرعة إلكترون في مدار بور لذرة الهيدروجين إذا ازدادت قيمة عدد الكم الرئيسي (**n**) إلى الضعف .

الحـــــل :

بالاعتماد على فرضيات بوهر يمكن اشتقاق معادلة إيجـــاد نـــصف القطر (r) للمدارات وسنكتفي هنا بذكر النتيجة :

$$= \frac{n^2h^2}{4\pi^2\ mZe^2}$$

ومنها يتضح أن r تتناسب مع n^2 (حيث بقيـــة الحـــدود جميعها ثوابت) وبذا فإن r ستتضاعف أربع مرات إذا تضاعفت n .

ومـــن فرضـــية بـــوهر الخامـــسة ($mvr = nh / 2\pi$) يمكننـــا نـــستنتج أن الـــسرعة v ينبغـــي أن تـــنخفض للنـــصف عنـــد تتضاعف قيمة n .

مثـــــال (٣) :

إذا كان طول موجي دي بروجلي لجسيم يعطي بـــ $\lambda = \frac{h}{p}$ حيث هو عزم الجسيم فاثبت أن مدار بوهر لذرة شبيهة الهيدروجين يمتلك محيطاً مساويًا لعدد صحيح مضروبًا في طول موجي دي بروجلي لإلكترون يمتلك ذلك العزم p .

الحـــــل :

وفقاً لفرضية بوهر الخامسة :

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = n\frac{h}{p}$$

(حيث p الزخم ويساوي mv) والآن وفقًا لفرضـــية دي بروجلي $\left(\lambda = \frac{h}{p}\right)$ يمكننا كتابة المحيط ($2\pi r$) بالشكل التالي :

$$2\pi r = n\lambda$$

مثـــــال (٤) :

من المعادلة الموجية تعطي طاقة إلكترون فـــي صـــندوق (أحـــادي الاتجاه) بالصيغة التالية :

$$E_x = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

فإذا أخذنا **a** على أساس أنها تمثل طول رابطة كربـــون – كربـــون وعوضنا عن ثابت بلانك **h** وكتلة الإلكترون **m** بما يساويهما فإننا سنحصل على طاقة ترقية إلكترون من **n = 1** إلى **n = 2** .

وقد وجدت أنها تناظر ضوءًا ذا طـــول مـــوجي حـــوالي **170 A°** . والآن إذا طبقنا هذا النموذج على نظام يتضمن روابط مزدوجة متبادلة فـــإن التطويرات الرئيسية هنا هي أن إلكترون واحد من كل ذرة كربون سيـــشغل أقل مستويات الطاقة وبالتأكيد سيكون طول الصندوق مساويًا لـــ **xa** حيث **x** هي عدد ذرات الكربون . احسب الطول الموجي للضوء الممتص والـــلازم لإعطاء الحالة المتهيجـــة الأولـــى لنمـــوذج أو سلـــسلة متبادلـــة الـــروابط المزدوجة وتتضمن **12** ذرة كربون .

الحــــــل :

$$E = \frac{h}{8ma^2} n^2$$

في حالة رابطة **C – C** منفـــردة (أو صـــندوق أحـــادي الاتجـــاه وطوله **a**) نكتب المعادلة أعلاه بالصيغة المبسطة التالية :

$$E = E\, n^2$$

وعندئذ فإن **ΔE** (الطاقة اللازمـــة لانتقـــال إلكتـــرون مـــن **a = 1** إلى **n = 2**) ستكون .

$$\Delta E = A\,(2^2 - 1^2) = 3A$$

أو : $A = \Delta E / 3$

أما في حالة السلسلة المتكونة من **12** ذرة كربون فإن إلكترونات باي الاثنا عشر الموجودة ستملأ المستويات الست الأولى (إلكترونان متعاكسي البرم في كل مستوى طاقي) وبذا فإن الانتقال للحالة المتهيجة الأولى سيشمل انتقال إلكترون من المستوى الطاقي الأخير أي من $n = 6$ إلى $n = 7$.

وهكذا فأمامنا الآن صندوق أكبر طوله a' وهو يساوي .

$$a' = xa = 12a$$

وتصبح الطاقة لهذا النموذج كالآتي :

$$E' = A' n^2$$

حيث إن :

$$A' = \frac{h^2}{8ma'^2} n^2 = \frac{h^2 n^2}{8m(12a)^2} = \frac{A}{12^2}$$

ويمكننا أن نكتب للانتقال الإلكتروني من $n = 6$ إلى $n = 7$ ما يلي :

$$\Delta E' = A' (7^2 - 6^2) = 13A' = 13\left(\frac{A}{12^2}\right) = \frac{13}{144} A$$

وبما أن $A = \frac{\Delta E}{3}$ إذا سيكون :

$$\Delta E' = \left(\frac{13}{144}\right)\left(\frac{\Delta E}{3}\right) = 0.03(\Delta E)$$

وطالما أنه للضوء : يتناسب الطول الموجي عكسيًا مع الطاقة عندئذ فالطول الموجي المطلوب سيساوي $\frac{170 \text{ أنجستروم}}{0.03}$

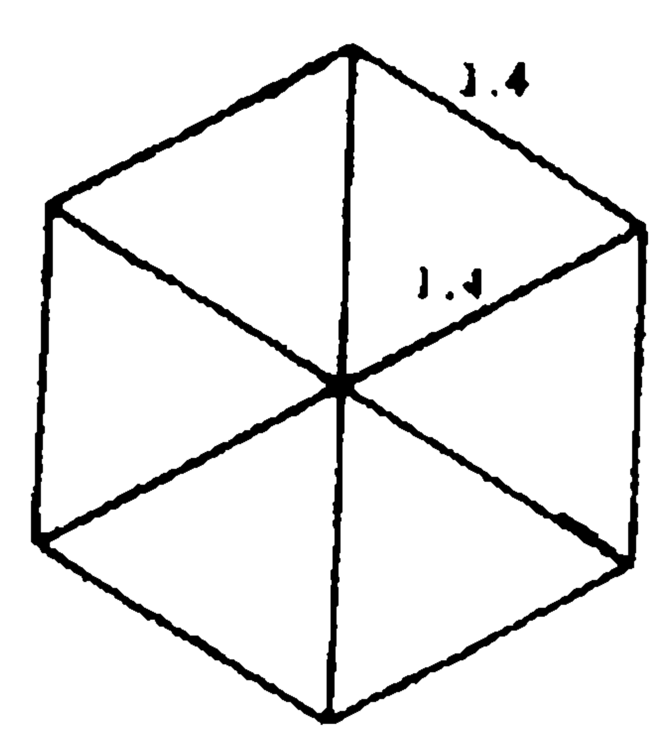
أو **5700** أنجستروم .

مثـــــال (٥) :

وجد أن طاقة الحالة المستقرة لإلكترون محدد لـصندوق (أحـادي الاتجاه وطوله **$1.4 A^0$**) تناظر ضوءًا ذا طول مـوجي **$700 \ A^0$** . ولنأخـذ البنزين على درجة التقريب على أساس أنه صندوق ثنائي الاتجاه معطيًا شكل سداسي منتظم وطول الرابطة **C – C** فيه تساوي **$1.4 \ A^0$** وبذا فـإن جانـب الـصندوق سـيكون **$2.8 \ A^0$** احـسب الطـول المـوجي للانتقـال مـن الحالة المستقرة إلى الحالة المتهيجة الأولى في البنزين معتبرًا أن الإلكترونات باي (π) هي المشتركة فقط .

الحـــــل :

كما هو مبين من الشكل أدناه :



نجد أن السداسي المنتظم يمكن تركيب من سـتة مثلثـات متـساوية الأضلاع بحيث إن ضلع كل منها **$1.4 \ A^0$** وأن الصندوق الذي يحـوي هـذا السداسي سيكون له جانب طوله **$2.8 \ A^0$** .

إن معادلتي الطاقة لجسيم في صندوق أحادي وثنائي الاتجاه هما :

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} n^2$$

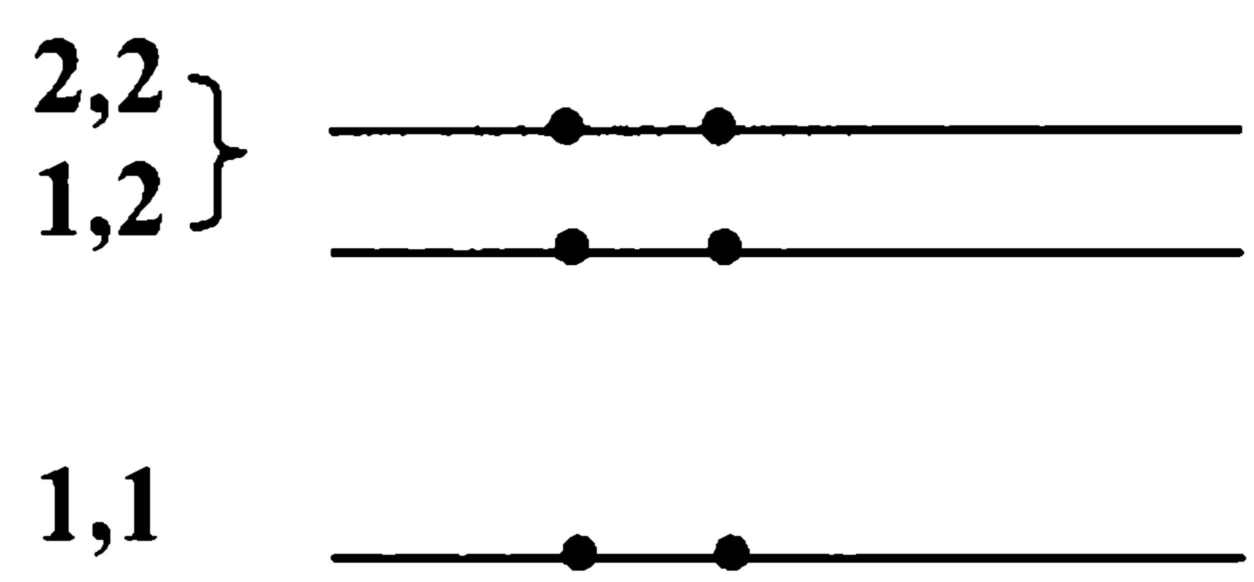
$$E_2 = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

ومن المعلومات المتوفرة يمكننا أن نعرف E_1 للحالة حيث $n = 1$ و $a = 1.4\ A^o$ وعندئذ فإن E_2 (لحالة الصندوق ثنائي الاتجاه وذو الطول $2.8\ A^o$) ستكون :

$$E_2 = \frac{h^2}{8m(a')^2}(n_1^2 + n_2^2) = \frac{h^2}{8m(2a)^2}(n_1^2 + n_2^2)$$

$$= \frac{E_1}{4}(n_1^2 + n_2^2)$$

أما تسلسل المستويات الطاقية فهو موضح أدناه :



ويتبين أن الإلكترونات أي الست للبنزين ستملأ المستويات (1 , 1) و (2 , 2) و (1 , 2) وعندئذ فالانتقال الأول سيكون من المستوى (2 , 1) أو (1 , 2) إلى المستوى (2 , 2) .

$$E_{(2,1)} = \frac{E_1}{4}(2^2 + 1^2) = \frac{E_1}{4}(5)$$

$$E_{(2,2)} = \frac{E_1}{4}(2^2 + 2^2) = \frac{E_1}{4}(8)$$

$$\Delta E = \frac{E_1}{4}(8 + 5) = \frac{E_1}{4}(3)$$

وطالما أن الطول الموجي يتناسب عكسيًا مع الطاقة عندئذ فإن الطول الموجي المناظر سيكون $700 \times \frac{3}{4}$ وتساوي $930\ A^o$.

مثـــال (٦) :

إن الدالة الذاتية ψ لإلكترون 1s لذرة شبيهة الهيــدروجين تعطــي كالآتي : $\psi = (const) e^{-Ze/a}$ (حيث تشير const إلى كمية ثابتــة) وإن a هو نصف قطر مدار بوهر الأول للهيدروجين . اثبــت أن نــصف القطــر الذي عنده توجد أقصى احتمالية لإيجــاد إلكتــرون 1s (فـــي أي اتجــاه) هي $r_{max} = a / Z$.

الحــــل :

إن احتمالية إيجــاد إلكتــرون فـــي وحــدة حجــم عنــد مــسافة r تعطي بواسطة ψ^2 ولكن الاحتمالية (p) لإيجاده عنــد مــسافة r بغــض النظر عن الاتجاه يعطى بواســطة $4\pi^2\psi^2$ و هــذه الاحتماليــة الأخيــرة تكتب كالآتي :

$$P = 4\pi^2\psi^2 = (const) r^2 \left(e^{-Zr/a}\right)^2$$

وعند جعل $\frac{dP}{dr}$ تساوي صفرًا فإننا سنحصل على :

$$\frac{dp}{dr} = 0 = (const)[2re^{-2Zr/a} - r^2 2(Z/a) e^{-2Zr/a}]$$

$$= (const) 2re^{-2Zr/a}(1 - Zr/a)$$

ومنها نحصل على :

$$Zr / a = 1$$

أو :

$$r = a / Z$$

مثـــال (٧) :

وجـــــد أن قـــــيم ثابـــــت القـــــوة (k) لـــــــروابط HF , HCl , C – Cl , C – C هـــي 10 , 5 , 3.5 , 5 (بوحــدات 10^5 dyn / cm) علـــى التـــوالي . بـــين كيـــف ســـيكون تسلـــسلها

إذا أريد ترتيبها بدلالة زيادة العدد الموجي لامتصاص التذبذب الأول .

(ملاحظة يمكن افتراض أن كلا من المواد أعلاه هي جزيئة ثنائية الذرة) .

الحل :

إن التغير الطاقي وبالتالي العدد الموجي العائد للانتقال التذبذبي الأول يتناسب مع $\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$ حيث μ هي الكتلة المصححة .

وتقريبًا نكتب الكتلة المصححة بالمول لـ **C – C , C – Cl , HCl , HF** كالآتي :

$$\mu_{HF} = \frac{1 \times 18}{1 + 18} \approx 1 \qquad \mu_{HCl} = \frac{1 \times 36}{1 + 36} \approx 6$$

$$\mu_{Cl-C} = \frac{36 \times 12}{36 + 12} = 9 \qquad \mu_{C-C} = \frac{12 \times 12}{12 + 12} = 6$$

والآن نكتب النسبة $\frac{k}{\mu}$ للمواد المذكورة كالآتي :

$$\frac{k_{HF}}{\mu_{HF}} = \frac{10}{1} = 10$$

$$\frac{k_{HCl}}{\mu_{HCl}} = \frac{5}{1} = 5$$

$$\frac{k_{Cl-C}}{\mu_{Cl-C}} = \frac{3.5}{9} = 0.4$$

$$\frac{k_{C-C}}{\mu_{C-C}} = \frac{5}{6} = 0.8$$

وهذا فإن التسلسل وفقًا لزيادة العدد الموجي سيكون :

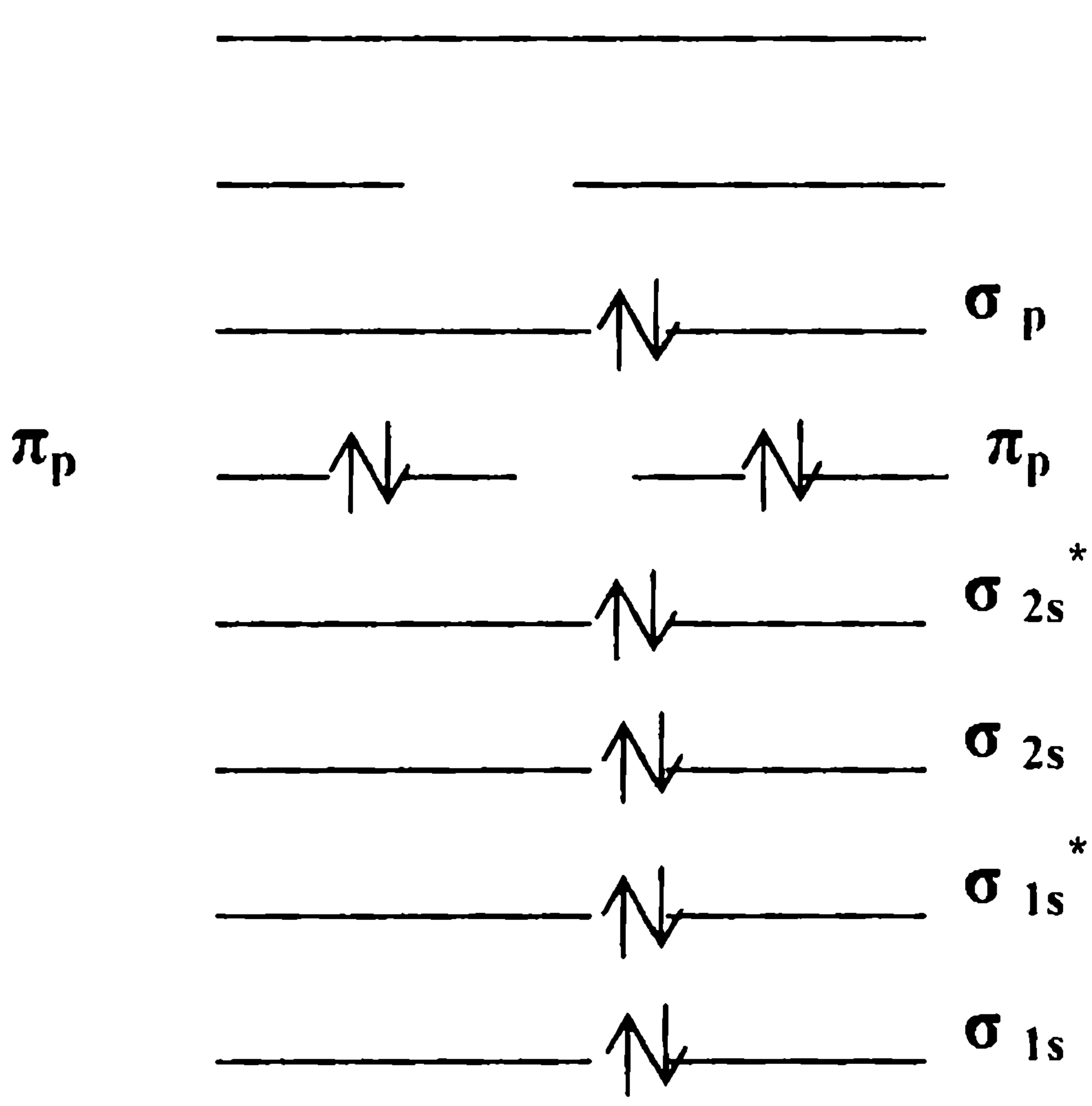
C – Cl, C – C, HCl , HF

→ زيادة العدد الموجي

مثـــال (٨) :

ارسم مخطط الأوربيتال الجزيئي لــ CN^- وضع الإلكترونات فـــي الأوربيتالات المناسبة وأعطي رتبة الرابطـــة وعـــدد الإلكترونـــات غيـــر المزدوجة.

الحـــل :



يمتلك أيون CN^- أربعة عشر إلكتروناً .

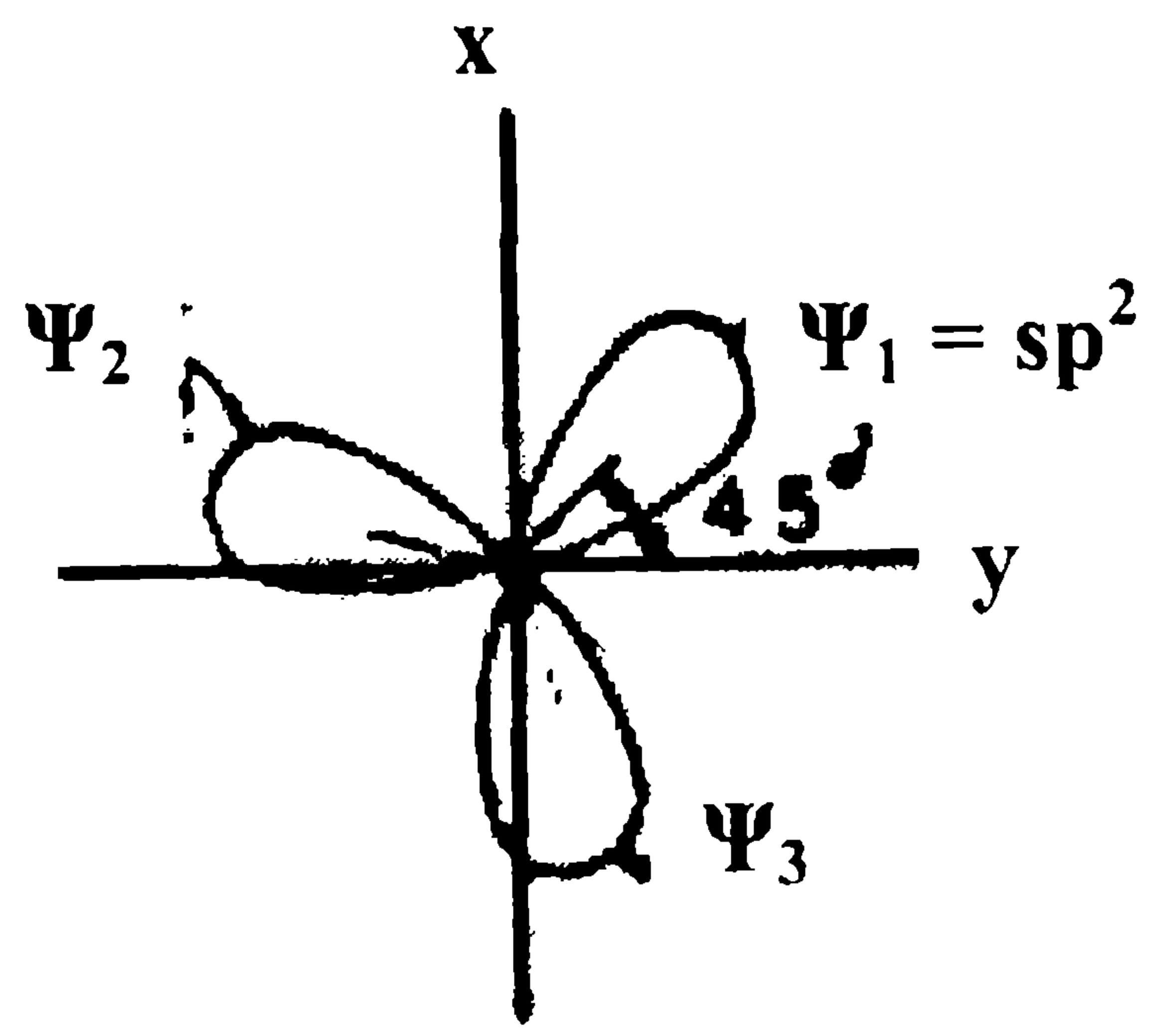
أما رتبة الرابطة **p** فهي :

$$P = \frac{N_B - N_{AB}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

ولا يوجد إلكترونات غير مزدوجة .

مثـــال (٩) :

ما هي الدالات الضرورية لوصـــف الأوربيتـــال SP^2 الهجـــين وأن $\psi_4 = P_z$ وهو عمودي على الأوربيتال SP^2 الهجين .



الحـــل :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + c_{1x}\phi_x + c_{1y}\phi_y$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + c_{2x}\phi_x + c_{2y}\phi_y$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + c_{3x}\phi_x + c_{3y}\phi_y$$

$$c_{1x} = c_{1y}$$

$$\frac{1}{3} + c_{1z}^2 + c_{1y}^2 = 1$$

ومنها نحصل على :

$$c_{1x} = \frac{1}{\sqrt{3}} = c_{1y}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_x + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_y$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + c_{2x}\phi_x + c_{2y}\phi_y$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_S + c_{3x}\phi_x + c_{3y}\phi_y$$

$$c_{2y} = c_{3x}$$

$$c_{3y} = c_{2x} \qquad\qquad \tan 15^{O} = \frac{c_{2x}}{-c_{2y}} = 0.268$$

إذا :

$$c_{2x} = -\ 0.268\, c_{2y}$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} + (-\ 0.268\, c_{2y})^{2} + c_{2y}^{2} = \phi_{y}$$

ومنها نحصل على :

$$c_{2y} = -\ 0.789 \quad , \quad c_{2x} = -\ 0.268\, c_{2y} = 0.211$$

$$c_{3x} = -\ 0.789 \quad , \quad c_{3y} = 0.211$$

وتصبح الدالات كالآتي :

$$\psi_{1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{s} + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{x} + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{y}$$

$$\psi_{2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{s} + 0.211\ \phi_{x} - 0.789\ \phi_{y}$$

$$\psi_{3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{s} - 0.789\ \phi_{x} + 0.211\ \phi_{y}$$

مثـــال (١٠) :

أنجز حساب هيكل على السايكلوبروبين .

HC = CH
\ /
CH_2

الحـــل :

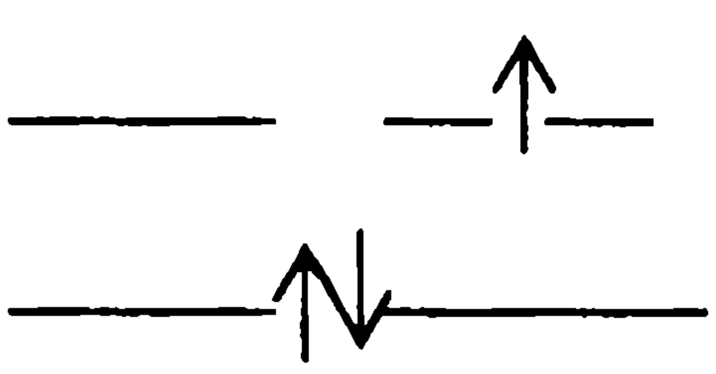
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

وإذا عوضنا عن $\frac{\alpha - E}{\beta}$ بـــ x فتصبح المحددة بالشكل التالي :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

وحلها يعطي :

$x = 1 , x = 1 , x = - 2$



$E_2 = E_3 = \alpha - \beta$ for $x = 1$

$E_1 = \alpha + 2\beta$ for $= - 2$

* * *

أسئلـــــة عامـــــة

١- يبعث الصوديوم ضوءًا أصفر ذا طول موجي **550 nm** فما هـــو عـــدد الفوتونات التي يبعثها في كل ثانية إذا كانت قدرته تـــساوي واط واحـــد (واط واحد = جول بالثانية) ؟

الجواب : $2.7 \times 10^{18}\ s^{-1}$) .

٢- ظهر الخط الطيفي ذا أكبر طول موجي في سلسلة معينة فـــي الطيـــف الذري للهيدروجين عند **656.3 nm** فما هي السلسلة ؟

(حيث إن : $R_H = 109677\ cm^{-1}$) .

(الجواب : سلسلة بالمر) .

$\psi_{(r)} = N\exp(-r/a)$ حيث **a** هو نصف قطر مـــدار بـــور الأول لذرة الهيدروجين فأوجد ثابت التناسق **N** .

(الجواب : $N = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2}$)

٤- صندوق مكعب بطول $10\ A^o$ ويحتوي على جانبه 8 إلكترونات . طبـــق نظرية جسيم في صندوق البسيطة لحساب ΔE لأول حالة متهيجـــة فـــي مثل هذا النظام .

(الجواب : $\Delta E = 1.13\ eV$) .

٥- إذا كانت طاقة الحالة المستقرة لإلكترون في صندوق (أحادي الاتجـــاه وطوله $3\ A^o$) هي حوالي $100\ kcal\ mol^{-1}$ والمطلوب هو لأي حجـــم (أو لأي طول) من صندوق ثلاثي الاتجاه ستكون طاقة الحالة المستقرة مساوية لمعدل الطاقة الحركية $\left(E_{kin} = \frac{3}{2}RT\right)$ للإلكترون عند $25^o e$.

(الجواب : $54\ A^o$) .

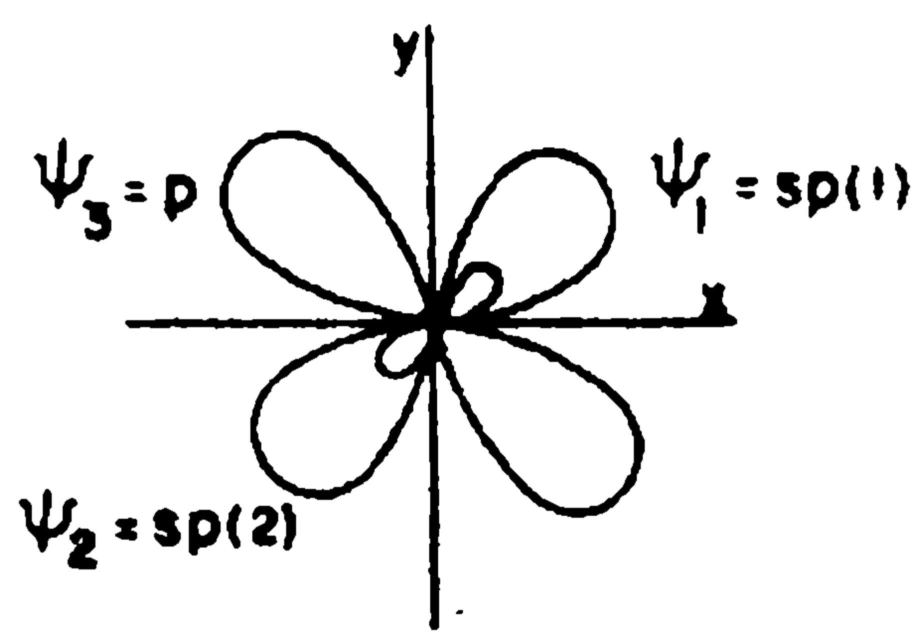
٦- إذا كانت قيمتا ثابت القوة للرابطتين D – Cl , H – Cl حوالي متساويتين وإن تردد الامتصاص للانتقال من v = 0 إلى v = 1 لـ HCl يحدث عند $2890 \ cm^{-1}$ فاحسب تردد الامتصاص لنفس النوع من الانتقال ولكن مع D – Cl .

(الجواب : $2080 \ cm^{-1}$) .

٧- ركب مخطط الأوربيتال الجزيئي لـ NO ومن ثم عين رتبة الآصرة وعدد الإلكترونات غير المزدوجة وأي من NO أو NO^+ يكون أكثر استقرارًا .

(الجواب : رتبة الربطة هي 2.5 وعدد الإلكترونات غير المزدوجة هو واحد) .

٨- ركب أوربيتالات sp الهجينة من 2p , 2s للشكل التالي :



٩- أنجز حساب هيكل للبيوتادايين .

* * *

المصطلحـــات العلميـــة

Borwnian motion	الحركة البراونية
Collision diameter	قطر التصادم
Compression factor	عامل الانضغاطية
Critical temperature	درجة الحرارة الحرجة
Diffusion coefficient	معامل الانتشار
Effusion	اندفاق
Hard spheres	كرات صلدة
Ideal gas	غاز مثالي
Mean free path	معدل المسار الحر
Mole fraction	الكسر المولي
Molecular collision	التصادم الجزيئي
Partial pressure	الضغط الجزيئي
Real gas	غاز حقيقي
Reduced temperature	درجة الحرارة المختزلة
Self-diffusion coefficient	معامل الانتشار الذاتي
Speed	انطلاق (سرعة لا اتجاهية)
Thermal conducitivity	الإيصالية الحرارية
Thermal motion	الحركة الحرارية
Transport properties	الخصائص الانتقالية
Vector quantity	كمية متجهة
Velocity	سرعة اتجاهية
Viscosity	اللزوجة
Activated complex theory	نظرية المعقد الفعال (المعقد المنشط)
Activation energy	طاقة التنشيط
Ative centers	مراكز نشطة

Apparent rate constant	ثابت السرعة الظاهري
Autocatalytic reactions	تفاعلات مخفزة ذاتيًا
Branching chain	التفاعل المتسلسل المتشعب
Catalysis	تحفيز
Catalytic poisons	مسممات التحفيز
Chain-carrier	حامل السلسلة
Chain reactions	التفاعلات المتسلسلة
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Collision theory	نظرية التصادم
Complex reactions	التفاعلات المعقدة
Consecutive reactions	التفاعلات المتعاقبة
Degeneracy	انحلال
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Diffusion-controlled reation	تفاعلات الانتشار السائد
Dilatometer	جهاز قياس التمدد
Elementary reaction	التفاعل الأساسي (الأولى)
Encounter	مجابهة
Energized molecule	جزيئة طاقية
Flow method	طريقة الجريان
Free-radical chains	سلاسل الجذور الحرة
Frequency factor	عامل التردد
Half-life	عمر النصف
Head – on collision	تصادم رأسي
Heterogeneous reaction	تفاعل غير متجانس
Homogeneous reaction	تفاعل متجانس
Inhibitor	مانع

Intermediate componud	مركب وسطي
Loosely bound complex	معقد ضعيف الترابط
Moment of inertia	عزم القصود الذاتي
Overall order	الرتبة الكلية
Parallel reactions	التفاعلات المتوازية
Promoters	معززات
Pseudo order	الرتبة الكاذبة
Rate constant	ثابت السرعة
Rate-determining-step approximation	طريقة الخطوة المحددة للسرعة
Reaction coordinate	إحداثي التفاعل
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Reaction molecularity	جزيئية التفاعل
Relaxation method	طريقة التراخي
Reversible reactions	التفاعلات المتعاكسة
Solvent cage effect	تأثير القفص المذيب
Specific catalysis	تحفيز نوعي
Static method	طريقة الركود
Steady – state approximation	طريقة الحالة المستقرة
Steric factor	عامل فراغي
Symmetry number	عدد التماثل (أو التناظر)
Threshold energy	طاقة العتبة
Tightly bound complex	معقد قوي الترابط
Transition state	حالة انتقالية
Transmission coefficient	معامل النفاذية
Trial method	طريقة المحاولة
Turnover number	عدد التحولي
Zero – order	الرتبة صفر

Angular velocity	السرعة الزاوية
Bound layer	الطبقة الارتباطية
Boyant force	قوة الطفو
Centripetal acceleration	تعجيل الجذب الأرضي
Colloidal electrolytes	الإلكتروليتات الغروية
Dispersed phase	الحالة المتشتتة
Donan equilibrium	توازن دونان
Drift speed	السرعة الانتقالية
Electric mobilities of ions	الانتقالات الكهربائية للأيونات
Electrolysis	التحلل الكهربائي
Electro-Osmotic pressure	الضغط الأزموزي الكهربائي
Equivalent conductance	التوصيل المكافئ
Intrinsic viscosity	اللزوجة الذاتية
Ionic product of water	الحاصل الأيوني للماء
Ionic strength	الشدة الأيونية
Irreversible processes	العمليات غير العكوسية
Jumping mechanism	ميكانيكية القفز
Lyophilic colloids	غرويات ميالة للمذيب
Lyopobic colloids	غرويات كارهة للمذيب
Molar conductance	التوصيل المولاري
Moving – boundary method	طريقة الحد الفاصل المتحرك
Partial specific volume	الحجم الجزئي النوعي
Primary hydration number	عدد التميؤ الأولى
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reynolds number	عدد رينولد

Sedimentation coefficient	معامل الركود
Semipermeable membrane	غشاء شبه نفاذ
Sparingly soluble salts	أملاح شحيحة الذوبان
Specific resistance	المقاومة النوعية
Stern potential	جهد ستيرن
Streamline flow	الجريان الانسيابي
Transference number	العدد الانتقالي
Turbulent flow	الجريان المضطرب
Amalgam electrode	قطب مملغم
Autoprotolysis	تفكك بروتوني ذاتي
Concentration cells	خلايا تركيزية
Deflection	انحراف
Electro chemical cells	خلايا كهروكيميائية
Electrolyte cells	خلايا إلكتروليتية
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
Exchange current density	كثافة تيار التبادل
Galvanic cell	خلية جلفانية
Gas electrode	قطب الغاز
Glass electrode	قطب الزجاج
Liquid junction potential	جهد التقاء السائل
Mean activity	معدل الفعالية
Membrane equilibrium	توازن غشائي
Null point	نقطة الخمود
Over voltage	الفولتية الإضافية
Potentiometer	جهاز قياس الجهد
Reduction-oxidation electrode	قطب أكسدة – اختزال

Reference electrode	قطب موجي
Salt bridge	جسر ملحي
Solubility product	حاصل الإذابة
Terminals	أطراف توصيل
Transfer coefficient	معامل الانتقال
Working batlery	بطارية تشغيل
Average value	معدل القيمة
Binding energy	طاقة الربط
Black body radiation	أشعة الجسم الأسود
Bohr orbit	مدار بوهر
Bond order	رتبة الرابطة
Bonding orbital	أوربيتال ترابطي
Conservative system	نظام محافظ
Coordinate system	نظام إحداثي
Coulomb integral	تكامل كولومبي
Delocalization energy	طاقة اللاتمركز
Determinant	المحددة
Diatomic molecules	جزيئات ثنائية الذرة
Effective nuclear charge	الشحنة النووية الفعالة
Eigen function	دالة ذاتية
Electron correlation	الترابط الإلكتروني
Free particle	جسيم حر
Hamiltonian operator	مؤثر هاملتوني
Harmonic oscillator	المهتز التوافقي
Heisenberg uncertainty principle	قاعدة اللادقة لهيزنبرك
Hermitian operator	مؤثر هيرميني

Huckel molecular orbital theory	نظرية الأوربيتال الجزئي لهيكل
Hybrid orbitals	أوربيتالات هجينية
Lagrangian function	دالة لاجرنج
Linear combination	اتحاد خطي
Many-electron atoms	ذرات متعددة الإلكترونات
Node	عقدة
Normalization	عملية تناسق
Overlap integral	تكامل التداخل
Pauli exclusion principle	مبدأ باولى للاستثناء
Perturbation method	طريقة الاضطراب
Photoelectric effect	التأثير الكهروضوئي
Postulates	فرضيات
Rigid rotator	دوار صلد
Valence-bond theory	نظرية رابطة – التكافؤ
Variation method	طريقة التغيير
Speed	انطلاق
Thermal conductivity	إيصالية حرارية
Molecular collision	تصادم جزيئي
Brownian motion	حركة براونية
Thermal motion	حركة حرارية
Transport properties	خصائص انتقالية
Critical temperature	درجة الحرارة الحرجة
Reduced temperature	درجة الحرارة المختزلة
Velocity	سرعة اتجاهية
Partial pressure	ضغط جزئي
Compression factor	عامل الانضغاطية

Real gas	غاز حقيقي
Ideal gas	غاز مثالي
Collision diameter	قطر التصادم
Hard spheres	كرات صلدة
Mole fraction	كسر مولي
Vector quantity	كمية متهجة
Viscosity	لزوجة
Diffusion coefficient	معامل الانتشار
Self-diffusion coefficient	معامل الانتشار الذاتي
Mean free path	معدل المسار الحر
Reaction coordinate	إحداثي التفاعل
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Degeneracy	انحلال
Solvent cage effect	تأثير القفص المذيب
Catalysis	تحفيز
Specific catalysis	تحفيز نوعي
Head-on-collision	تصادم رأسي
Elementary reaction	تفاعل أساسي
Heterogeneous reaction	تفاعل غير متجانس
Homogeneous reaction	تفاعل متجانس
Chain reaction	تفاعل متسلسل
Branching chain	تفاعل متسلسل متشعب
Diffusion – controlled reactions	تفاعلات الانتشار السائد
Consecutive reactions	تفاعلات متعاقبة
Reversible reactions	تفاعلات متعاكسة
Parallel reactions	تفاعلات متوازية

Outocatalytic reactions	تفاعلات محفزة ذاتيًا
Complex reactions	تفاعلات معقدة
Rate constant	ثابت السرعة
Apparent rate constant	ثابت السرعة الظاهري
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Energized molecule	جزيئة طاقية
Reaction molecularity	جزيئة التفاعل
Dilatometer	جهاز قياس التحدد
Transition state	حالة انتقالية
Chain – carrier	حالة السلسلة
Zero – order	رتبة صفر
Pseudo – order	رتبة كاذبة
Overall order	رتبة كلية
Free – radical chains	سلاسل الجذور الحرة
Activation energy	طاقة التنشيط
Threshold energy	طاقة العتبة
Relaxation method	طريقة التراخي
Flow method	طريقة الجريان
Steay-state approximation	طريقة الحالة المستقرة
Rate-determining-step approximation	طريقة الخطوة المحددة للسرعة
Static method	طريقة الركود
Trail method	طريقة المحاولة
Steric factor	عامل فراغي
Frequency factor	عامل التردد
Turnover number	عدد التحول
Symmetry number	عدد التماثل
Moment of inertia	عزم القصور الذاتي

Half – life	عمر النصف
Inhibitor	مانع
Encounter	مجابهة
Active centers	مراكز نشطة
Intermediate compound	مركب وسطي
Transmission coefficient	معامل النفاذية
Promoters	معززات
Loosely bound complex	مقعد ضعيف الترابط
Tightly bound complex	مقعد قوي الترابط
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Collision theory	نظرية التصادم
Activated complex theory	نظرية المعقد الفعال
Sparingly soluble salts	أملاح شحيحة الذوبان
Electric mobilities of ions	انتقالات كهربائية للأيونات
Centripetal acceleration	تعجيل الجذب الأرضي
Electrolysis	تحلل كهربائي
Donan equilibrium	توازن دونان
Equivalent conductance	توصيل كهربائي
Molar conductance	توصيل مولاري
Streamline flow	جريان انسيابي
Turbulent flow	جريان مضطرب
Stern potential	جهد ستيرن
Ionic product of water	حاصل الأيوني للماء
Dispersed phase	حالة متشتتة
Partial specific volume	حجم جزء نوعي
Drift speed	سرعة انتقالية

Angular velocity	سرعة زاوية
Ionic strength	شدة أيونية
Bound layer	طبقة ارتباطية
Moving-boundary method	طريقة الحد الفاصل المتحرك
Electro-osmotic pressure	ضغط أزموزي كهربائي
Transference number	عدد انتقالي
Primary hydration number	عدد التميؤ الأولي
Reynold's number	عدد رينولد
Irreversible processes	عمليات غير عكوسية
Lyophobic colloids	غرويات كارهة للمذيب
Lyophilic colloids	غرويات ميالة للمذيب
Semipermeable membrane	غشاء شبه نفاذ
Boyant force	قوة الطفو
Intrinsic viscosity	لزوجة ذاتية
Reduced viscosity	لزوجة مختزلة
Relative viscosity	لزوجة نسبة
Sedimentation coefficient	معامل الركود
Specific resistance	مقاومة نوعية
Jumping mechanism	ميكانيكية القفز
Terminals	أطراف توصيل
Deflection	انحراف
Working battery	بطارية تشغيل
Autoprotolysis	تفكك بروتوني ذاتي
Membrane equilibrium	توازن غشائي
Potentiometer	مجهاد
Salt bridge	جسر ملحي

Liquid junction potential	جهد التقاء السائل
Solubility product	حاصل الإذابة
Electrolyte cells	خلايا إلكتروليتية
Concentration cells	خلايا تركيزية
Electrochemical cells	خلايا كهروكيميائية
Galvanic cell	خلية جلفانية
Over voltage	فولتية إضافية
Reduction-oxidation electrode	قطب أكسدة – اختزال
Glass electrode	قطب الزجاج
Gas electrode	قطب الغاز
Reference electrode	قطب مرجعي
Amalgam electrode	قطب مملغم
Electromotive force	قوة دافعة كهربائية
Exchange current density	كثافة تيار التبادل
Transfer coefficient	معامل الانتقال
Mean activity	معدل الفعالية
Null point	نقطة الخمود
Black body radiation	أشعة الجسم الأسود
Bonding orbital	أوربيتال تأصري
Hybrid orbitals	أوربيتالات مهجنة
Photoelectric effect	تأثير كهروضوئي
Electron correlation	ترابط إلكتروني
Overlap integral	تكامل التداخل
Coulomb integral	تكامل كولومبي
Free particle	جسيم حر
Diatomic molecules	جزيئات ثنائية الذرة

Eigen function	دالة ذاتية
Lagrangian function	حالة لاجرند
Rigid rotator	دوار صلد
Many-electron atoms	ذرات متعددة الإلكترونات
Bond order	رتبة الرابطة
Effective nuclear charge	شحنة نووية فعالة
Binding energy	طاقة الربط
Delocalization energy	طاقة اللاتمركز
Perturbation method	طريقة الاضطراب
Veriation method	طريقة التغيير
Node	عقدة
Normalization	عملية تناسق
Postulates	فرضيات
Heisenberg uncertainty principle	قاعدة اللادقة لهاينزبرج
Pault exclusion principle	مبدأ بولي للاستثناء
Determinant	محددة
Bohr orbit	مدار بوهر
Average value	معدل القيمة
Harmonic oscillator	مهتز توافقي
Hamiltonian operator	مؤثر هاملتوني
Hermitian operator	مؤثر هيرميتي
Coordinate system	نظام إحداثي
Conservative system	نظام محافظ
Valence-bond theory	نظرية رابطة التكافؤ
Huckel molecular orbital theory	نظرية الأوربيتال الجزيئي للهيكل

* * *

الملاحـــــق

الملحـــق (١)

الجــزء (أ) :

بعض التكاملات الشائعة :

$$\int_0^{\infty} x^n\, e^{-Ax^2}\, dx = I_n$$

n	0	1	2	3	4	5	6
I_n	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2A}$	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{A^3}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2A^2}$	$\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{A^5}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{A^3}$	$\frac{15}{16}\left(\frac{\pi}{A^7}\right)^{1/2}$

$$\int_{\infty}^{\infty} x^n\, e^{-Ax^2}\, dx = \frac{n-1}{2A} \int_0^{\infty} x^{n-2}\, e^{-Ax^2}\, dx$$

$$\int \frac{x\,dx}{A + Bx} = \frac{X}{B} - \frac{A}{B^2} \ln (A + Bx)$$

$$\int \frac{dx}{x (A + Bx)} = - \frac{1}{A} \ln \frac{A + Bx}{x}$$

الجزء (ب) :

معادلة ماكسويل – بولتزمان لتوزيع السرعة الجزيئية :

نرمز لمركبات السرع الجزيئية **molecular velocity (u)** الثلاثة بـــــالرموز x و y , z . وهـــــذه تــــرتبط بـــــالانطلاق **speed (c)** بالعلاقة التالية :

$$c^2 = x^2 + v^2 + z^2 \qquad \dots (1)$$

أما الآن فهدفنا هو إيجاد دالة تعرفنا على كيفية توزيع الجزيئات نسبة إلى السرعة هذه الدالة نرمز لهـا $F (x, y, z,)$ وتـدعى بدالـة التوزيـع **Distribution function** أما شكل هذه الدالة فتتبع ما يلي :

١- وفقًا لافتراض ماكسويل الأول بأن الدالة **F** تعتمد فقـط علـى الطاقـة الحركية E_k أي أن :

$$F (x, y, z) = f (E_k) \qquad \dots (2)$$

وبما أن الطاقة الحركية تساوي :

$$E_K = \frac{1}{2} m (x^2 + y^2 + z^2) \qquad \dots (3)$$

عندئذ يمكننا أن نحصل بعد ربط معادلتي **(2) , (3)** على ما يلي :

$$F (x, y, z) = F (x^2 + y^2 + z^2)$$

وهذا يعني أن **F** هي دالة لمجموع مربعات مركبات السرعة الثلاثة .

٢- أما الافتراض الثاني فيفيد بأن مركبات السرعة الثلاث مستقلة بعـضها عن البعض الآخر : أي أن .

$$F (x^2 + y^2 + z^2) = f (x) f (y) f (z) \qquad \dots (4)$$

والآن نحتاج إلى دالة تلبـي القيـد المـذكور فـي معادلـة **(4)** .
وفي الواقع يوجد فقط دالة آسية تفي بـالغرض (وذلـك لأنـه يمكـن أن نقول $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$) شكلها هو :

$$f (x) f (y) f (z) = K^3 \exp [- A (x^2 + y^2 + z^2)] \qquad \dots (5)$$

حيث **A , K** هي ثوابت .

أما قيمة الثابت **K** فيمكن إيجادها كما يلي :

نأخذ حالة أحادية الاتجاه :

$$f(x) = K \exp[-A x^2] \quad \ldots (6)$$

أما الاحتمالية الكلية المركبة السرعة x أن تقع في المدى $-\infty \le x \le +\infty$ يجب أن تساوي واحد ، أي أن :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\,dx = 1 \quad \ldots (7)$$

نعوض (6) في (7) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} K \exp(-A x^2)\,dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-A x^2)\,dx = K \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} = 1$$

وعندئذ فإن ،

$$K = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \quad \ldots (8)$$

وبذا يمكن كتابة معادلة (5) بالشكل التالي :

$$f(x)f(y)f(z) = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \exp[-A(x^2 + y^2 + z^2)] \quad \ldots (9)$$

هذه المعادلة تعطي الدالة المعروفة بدالة توزيع السرعة لماكسويل .

وبقى لدينا أن نحسب قيمة A ويتم ذلك حسب ما يلي :

إن معدل قيمة أي متغير يعطي بواسطة التكامل على كل الفراغ لذلك المتغير مضروبًا في دالة التوزيع (هذا هو تعريف عام) وبتعبير رياضي إذا كان المتغير مربع مركبة السرعة (أي x^2) نكتب :

$$\overline{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \,(x)\,dx \quad \ldots (10)$$

وباستخدام معادلتي (6) , (8) نكتب معادلة (10) كما يلي :

$$\overline{x}^2 = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-A x^2)\,dx \quad \ldots (11)$$

إن التكامل لهذه المعادلة معروف قيمته (اطلع على الملحق I) .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-Ax^2)\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{A^3}\right)^{1/2} \qquad \dots (12)$$

وهكذا تكون معادلة (11) كما يلي :

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi}{A^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2A} \qquad \dots (13)$$

وبما أن معدل مربع السرعة $\bar{u}^2$ يساوي $(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2)$ لذا نكتب الآتي :

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{2A} + \frac{1}{2A} + \frac{1}{2A} = \frac{3}{2A}$$

ومن معادلة النظرية الحركية للغازات (لاحظ الفصل الأول) نحصل على :

$$PV = \frac{1}{3}\,Nm\bar{u}^2$$

$$= \frac{1}{3}\,Nm\left(\frac{3}{2A}\right) = \frac{1}{2}\,\frac{Nm}{A} \qquad \dots (14)$$

أما المعادلة العامة للغاز المثالي (لمول واحد) فهي :

$$PV = RT = NkT \qquad \dots (15)$$

(حيث R ثابت الغاز يساوي عدد أفوكادروا N مضروبًا في ثابت بولتزمان K) وبمساواة معادلتي (14) , (15) نحصل على :

$$\frac{1}{2}\,\frac{Nm}{A} = NkT$$

$$A = \frac{m}{2kT} \qquad \dots (16)$$

وهكذا يمكن أن نكتب معادلة (9) كما يلي :

$$f(x)f(y)f(z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-m(x^2+y^2+z^2)}{2kT}\right] \quad ...(17)$$

أما لإيجاد عدد الجزيئات التي تأخذ قيما من السرع ضمن مدى صغير للسرع فيمكن إيجاده بدلالة كسر الجزيئات fraction of molecules $\frac{dN_{(x,y,z)}}{N}$ الذي يعرف كما يلي :

$$\frac{dN_{(x,y,z)}}{N} = f(x)f(y)f(z)\,dx\,dy\,dz \quad ...(18)$$

وعند ربط معادلتي (17) , (18) نحصل على :

$$\frac{dN}{N} = \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} \exp\left[\frac{-m(x^2+y^2+z^2)}{2kT}\right] dx\,dy\,dz \quad ...(19)$$

هذه هي معادلة توزيع بولتزمان – ماكسويل للسرع .

وعندما نريد التعبير عن كسر الجزيئات بدلالة الانطلاق (السرعة اللاتجاهية) فنستخدم العلامتين الآتيتين :

$$c^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$dx\,dy\,dz = 4\pi c^2\,dc$$

أي أن معادلة (19) تصبح :

$$\frac{dN_{(C)}}{N} = 4\pi\left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} c^2 \exp\left[\frac{-mc^2}{2kT}\right] dc \quad ...(20)$$

الملحـــق (٢)

الجــزء (أ) :

حل المعادلة :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_O e^{-k_1 t} - [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] = k1 \ [A]_O e^{-k_1 t} \qquad \dots (1)$$

من أجل حل هذه المعادلة نضرب جميع الحدود فيها بعامل التكامــل **integration factor** (وهنا يكون $e^{k_2 t}$) وسينتج :

$$\frac{d[B]}{dt} = e^{k_2 t} + k_2 [B] e^{k2t} = k_1 \ [A]_O e^{-k_1 t} \ e^{-k_2 t}$$

إن الطرف الأيسر من المعادلة أعلاه يمثل المشتقة لحاصل ضــرب عامل التكامل $e^{k_2 t}$ والمتغير [B] أي أن :

$$\frac{d}{dt}[B] e^{k2t} + [B] e^{k2t} = \frac{d}{dt}([B])e^{k2t})$$

وعندئذ نكتب معادلة (2) بالشكل التالي :

$$\frac{d}{dt} = ([B])e^{k_2 t} = k_1 [A]_O e^{(k_2 - k_1)t}$$

والآن نجري التكامل لهذه المعادلة ، حيث سنحصل على :

$$[B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_O \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} \right\} + \text{constant} \qquad \dots (4)$$

هــذا وأن قيمـــة ثابـــت التكامـــل (**constant**) يمكـــن إيجادهـــا باســـتخدام الـــشروط البدائيـــة $[B] = [B]_o = 0$ عنـــد $t = 0$ وعندئـــذ تكون قيمة الثابت :

الملحـــق (٢)

الجــزء (أ) :

حل المعادلة :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_O e^{-k_1 t} - [B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] = k1 [A]_O e^{-k_1 t} \qquad ... (1)$$

من أجل حل هذه المعادلة نضرب جميع الحدود فيها بعامل التكامـل **integration factor** (وهنا يكون $e^{k_2 t}$) وسينتج :

$$\frac{d[B]}{dt} = e^{k_2 t} + k_2 [B] e^{k2t} = k_1 [A]_O e^{-k_1 t} e^{-k_2 t}$$

إن الطرف الأيسر من المعادلة أعلاه يمثل المشتقة لحاصل ضـرب عامل التكامل $e^{k_2 t}$ والمتغير [B] أي أن :

$$\frac{d}{dt}[B] e^{k2t} + [B] e^{k2t} = \frac{d}{dt}([B]) e^{k2t})$$

وعندئذ نكتب معادلة (2) بالشكل التالي :

$$\frac{d}{dt} = ([B]) e^{k_2 t} = k_1 [A]_O e^{(k_2 - k_1)t}$$

والآن نجري التكامل لهذه المعادلة ، حيث سنحصل على :

$$[B] e^{k_2 t} = k_1 [A]_O \left\{ \frac{1}{(k_2 - k_1)} e^{(k_2 - k_1)t} \right\} + \text{constant} \qquad ... (4)$$

هـذا وأن قيمـة ثابـت التكامـل (**constant**) يمكـن إيجادهـا باسـتخدام الـشروط البدائيـة $[B] = [B]_o = 0$ عنـد $t = 0$ وعندئـذ تكون قيمة الثابت :

حيث ΔH^o تمثل التغير في الانثالبي وهي ترتبط بـــ AU^o بالعلاقة التالية :

$$AH^o = \Delta U^o + \Delta \mid v \mid RT$$

حيث $\mid v \mid \Delta$ يمثل عدد مولات المواد الناتجة من التفاعل مطروحًـــا منها عدد مولات المواد المتفاعلة في معادلة التفاعلة المتوازنة .

وبذا نكتب :

$$K_P = K_c (RT) \Delta \mid v \mid$$

والآن نرجع إلى المعادلة (1) :

ΔU^o لتفاعل غازي (مثالي) تساوي الفرق بين طاقـــة التنـــشيط للتفاعـــل الأمامي $(E_a)_1$ والعكسي $(E_a)_{-1}$ أي أن :

$$\Delta U^o = (E_a)_1 - (E_a)_{-1} \qquad \dots (2)$$

أما K_c ثوابت توازن التفاعل المتعاكس فتعطي (انظر معادلة – 94 2) كما يلي :

$$K_C = \frac{K_1}{k_{-1}} \qquad \dots (3)$$

وعند تعويض معادلتي (2) , (3) في معادلة (1) ينتج لنا :

$$\frac{d}{dt}\left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{(E_a)_1 - (E_a)_{-1}}{RT^2} \qquad \dots (4)$$

أو تكتب بعد ترتيبها بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{(E_a)_1}{RT^2} = \frac{d \ln k_{-1}}{dt} - \frac{(E_a)_{-1}}{RT^2} \qquad \dots (5)$$

ويمكن فصل معادلة (5) إلى معادلتين تعبران عن التفاعل الأمـــامي والعكسي وكما يلي :

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{(E_a)_1}{RT^2} + 1 \qquad (6)$$

$$\frac{d \ln K_{-1}}{dT} = \frac{(E_a)_{-1}}{RT^2} + 1 \qquad \ldots (7)$$

حيث الثابت I وجد بأنه يساوي صفرًا . وعندئـذ يمكـن أن نكتـب بصورة عامة العلاقة بين ثابت السرعة k ودرجة الحرارة T بالشكل التالي :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad \ldots (8)$$

وعند إجراء التكامل لهذه المعادلة (معتبرين أن E_a لا تعتمد علـى درجة الحرارة) نحصل على :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + c \qquad \ldots (9)$$

حيث c هو ثابت التكامل . وقد عبر أرينيوس عن ثابت التكامل هذا بالمقدار ln A . وأطلق على A بـ عامـل التـردد frequency factor . وعندئذ يمكن كتابة معادلة (9) بالصيغة التالية :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad \ldots (10)$$

أو بالصيغة الآتية :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad \ldots (11)$$

* * *

الملحــــق (٣)

اشتقاق معادلة توازن دونان :

نأخذ نظامًا يحتوي على محلولين مفصولين بواسـطة غـشاء شـبه نفاذ . هذان المحلولان يحتويان علـى أيونـات عنـد تراكيـز مختلفـة . والأيونات الموجودة في المحلولين هي K^+ , Cl^- وكذلك جزيئـات المـذيب (الماء) وإضافة إلى ذلك يوجد في أحد المحلولين أيـون غـروي موجـب الشحنة p^{z+} لا يمكنه النفاذ خلال الغشاء الفاصـل بـين المحلـولين . مثـل هذه الحالة ستؤدي إلى نشوء جهد عبر الحـاجز . وعنـد الوصـول إلـى التوازن فإنه يجب أن يكون :

$$\left.\begin{aligned} \bar{\mu}(K^+) &= \bar{\mu}(K^+)' \\ \bar{\mu}(Cl^-) &= \bar{\mu}Cl^-)' \\ \bar{\mu}(H_2O) &= \bar{\mu}(H_2O)' \end{aligned}\right\} \quad \ldots (1)$$

حيث $\bar{\mu}$ تمثل الجهد الكهروكيميائي **Electrochemical Potential** وهو يساوي .

$$\bar{\mu}(i) = \bar{\mu}(i) + z(i)F\phi \quad \ldots (2)$$

$\mu(i)$: هو الجهد الكيميائي **chemical potential** لأيون **i** وهـو يعطـى بالمعادلة **(4)** أدناه :

$z(i)$: هي شحنة الأيون ذو النوع **i** :

F : هو ثابت فرادي :

ϕ : هو الجهد الكهربائي **electrical potential** .

وإذا كانت فعاليـات (التـي يرمـز لهـا بـالرمز **a**) جزيئـات الماء مختلفة على جانبي الغـشاء فـسوف ينـشأ ضـغط أزمـوزي عبـر

الغشاء . هذا الضغط يرمز له عادة بالرمز π وهو يعطى بالمعادلة التالية :

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}(H_2O)} \ln \frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} \qquad ...(3)$$

ونكتب تعريف الجهد الكيميائي $\mu(i)$ بالمعادلة التالية :

$$\mu(i) = \mu^{O}(i) + RT \ln a(i) \qquad ...(4)$$

حيث $\mu^{O}(i)$ تمثل الجهد الكيميائي القياسي . وعند تعويض معادلة (4) في (2) نحصل على :

$$\bar{\mu}(i) = \overset{O}{\mu}(i) + RT \ln a(i) + z(i)F\phi \qquad ...(5)$$

وبصورة مشابهة نكتب معادلة لمحلول الجهة الثانية من الغشاء وكما يلي :

$$\mu(i)' = \mu^{O}(i)' + RT \ln a(i)' + z(i)F\phi' \qquad ...(6)$$

وبما أن الجهد الكيميائي القياسي هو نفسه في كل جانب من جانبي الغشاء ، أي أن :

$$\mu^{O}(i) = \mu^{O}(i)' \qquad ...(7)$$

نكتب الفرق في الجهد الكهروكيميائي وذلك بطرح معادلة (5) من (6) .

$$\Delta\bar{\mu}(i) = RT \ln a(i) + z(i)F\phi' - RT \ln a(i) - z(i)F\phi$$

$$= RT \ln \frac{a(i)'}{a(i)} + z(i)F(\Delta\phi) \qquad ...(8)$$

(حيث إن $\Delta\Phi = \phi' - \phi$) .

ونظرًا لكون العملية هنا هي عكسية ، لذا عند درجة حرارة ثابتة يكون :

$$\Delta\bar{\mu}(i) = \overline{V}(i)\Delta P = \overline{V}(i)\pi \qquad ...(9)$$

حيث ΔP هو الفرق في الضغط وهو يمثل الـــضغط الأزمـــوزي π
وعند توحيد معادلتي (8) و (9) نصل إلى :

$$\bar{V}(i)\pi = RT\ln\frac{a(i)'}{a(i)} + z(i)F\Delta\phi \qquad \ldots (10)$$

أو :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\bar{V}(i)}{z(i)F} - \frac{RT}{z(i)F}\ln\frac{a(i)'}{a(i)} \qquad \ldots (11)$$

وبالنسبة لأيونات K^{+1} ($z = 1$) تصبح المعادلة كالآتي :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\bar{V}(K^+)}{F} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(K^+)'}{a(K^+)} \qquad \ldots (12)$$

ونفس الشيء بالنسبة لأيونات Cl^- ($z = -1$) يكون :

$$\Delta\phi = \frac{\pi\bar{V}(Cl^-)}{F} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Cl^-)'}{a(Cl^-)} \qquad \ldots (13)$$

وإذا عوضنا عن π من معادلة (3) في المعـــادلتين (12) , (13)
نحصل على :

$$\Delta\phi = \frac{RT\bar{V}(K^+)}{F\bar{V}(H_2O)}\ln\frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(K^+)}{a(K^+)} \qquad \ldots (14)$$

$$\Delta\phi = \frac{RT\bar{V}(Cl^-)}{F\bar{V}(H_2O)}\ln\frac{a(H_2O)}{a(H_2O)} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Cl^-)'}{a(Cl^-)} \qquad \ldots (15)$$

وإذا عوضنا عن $\frac{\bar{V}(K^+)}{\bar{V}(H_2O)}$ بـــ r^+ وعن $\frac{\bar{V}(Cl^-)}{\bar{V}(H_2O)}$.

بـــ r^- عندئذ نكتب المعادلتين (14) و (15) كالآتي :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F}\ln\left[\left\{\frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)}\right\}^{r+}\left\{\frac{a(K^+)}{a(K^+)'}\right\}\right]$$

$$= \frac{RT}{F} \ln\left[\left\{ \frac{a(H_2O)'}{a(H_2O)} \right\}^{r-} \left\{ \frac{a(Cl^-)}{a(Cl^-)'} \right\} \right] \qquad ...(16)$$

وإذا كـــان المحلـــول مخففًـــا فإنـــه كتقريـــب يمكـــن اعتبـــار $a(H_2O) \approx a(H_2O)'$ وعليه تختزل المعادلة (16) للصيغة التالية :

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(K^+)}{a(K^+)'} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Cl^-)}{a(Cl^-)} \qquad ...(17)$$

ومنها نحصل على :

$$a(K^+)a(Cl^-) = a(K^+)'a(Cl^-)' \qquad ...(18)$$

وإذا كان المحلول مخففًا لدرجة يمكن اعتبار معامل الفعالية مـــساويًا إلى واحد فحينئذ يكون $a \approx c$ (حيث c هو التركيز) ويكون :

$$C(K^+)C(Cl^-) = C(K^+)'C(Cl^-) = (C')^2 \qquad ...(19)$$

إن كلا من معادلتي (18) و (19) تعرف بشرط توازن دونان .

* * *

الملحـــق (٤)

الجــزء (أ) :

فعاليات الإلكتروليتات : Activities of Electrolytes :

من أجل التبسيط نأخذ محلولاً يتكون من مــذيب غيــر إلكتروليتـــي (مثل الماء ، أو الكحول) وإلكتروليت منفرد يعطي نوعين من الأيونات في المحلول (مثل Na_2SO_4) وليس ($KAl(SO_4)_2$) وليكن الإلكتروليت **i** له الصيغة $M_{v+}X_{v-}$ وهو يعطي الأيونات M^{z-} و X^{z-} في المحلول .

$$M_{v+}X_{v-} = v_+ M^{z+} + v_- X^{z-} \qquad \dots (1)$$

(حيــث **z** تمثــل الــشحنة أمـــا **v** فهـــي عـــدد الأيونـــات فـــي الـــصيغة الكيميائيـــة للإلكتروليـــت) فمـــثلاً نكتـــب للإلكتـــروليتين $Ba(NO_3)_2$ و $BaSO_4$ الآتي :

$Ba(NO_3)_2 \quad M = Ba , \quad X = NO_3 ; v_+ = 1, v_- = 2; z_+ = 2, z_- = -1$

$BaSO_4 \quad M = Ba , \quad X = NO_4 ; v_+ = 1, v_- = 1; z_+ = 2, z_- = -2$

وعندما تكون $z_+ = 1$ و $|z_-| = 1$ فسيكون عندنا إلكتروليت من نوع :

إلكتروليت أحادي : أحادي التكافؤ (**1 : 1 electrolyte**) وإذاً سيكون :

2 : 1 electrolyte	إلكتروليت ثنائي : أحادي التكافؤ	$Ba(NO_3)_2$
1 : 2 electrolyte	إلكتروليت أحادي : ثنائي التكافؤ	Na_2SO_4
2 : 2 electrolyte	إلكتروليت ثنائي : ثنائي التكافؤ	$MgSO_4$

غالبًا ما نرى أن البعض يذكرون بأن أملاح مثل $NaCl$, $MgCl_2$, و $CuSO_4$ تظهر في محلول مائي على هيئة أيونات فقط ، والحقيقة أن هذه الصورة غير صحيحة والذي يحدث (ما عـــدا الإلكتروليتـــات مـــن نـــوع إلكتروليت أحادي : أحادي التكافؤ) هو إمكانية الاتحاد (بمقدار لا بأس به)

بين الأيونات المختلفة الشحنة في المحلول وتكـــون الأزواج الأيونيـــة . وإن التوازن لتكوين الأزواج الأيونية في المحلول يعبر عنه كالآتي :

$$M^{z+} + Z^{z-} \rightleftharpoons MX^{z++z-}$$

فمثلاً لمحلول $Ca(NO_3)_2$ يمكن أن نكتب التوازن التالي :

$$Ca^{2+} + NO_3^- \qquad Ca(NO_3)^+$$

والآن لنرجع إلى الإلكتروليت i ذي الصيغة $M_{v+}\ X_{v-}$ الـــذي يعطـــي فـــي المحلول الأيونات M^{z+} , X^{z-} .

ولتكن a_+ و m_+ و γ فعالية ومولارية ومعامل الأيون الموجب M^{+z} على التوالي . وكذلك الحال تكون a_- , و m_- , و γ_- فعالية ومولارية ومعامل فعالية الأيون السالب X^{z-} . وإن العلاقة بين هذه الكميات تعطي كالتالي :

$$a_+ = \gamma_+ \left(\frac{m_+}{m^o}\right)$$

$$a_- = \gamma_- \left(\frac{m_-}{m^o}\right)$$

(وحيث : $m^o \equiv 1\,\text{mol kg}^{-1}$) .

$$(a_+)(a_-) = \gamma_+ \left(\frac{m_+}{m^o}\right) \gamma - \left(\frac{m_-}{m^o}\right)$$

وبالنسبة لـــ $M_{v+}X_{v-}$ تصبح هذه المعادلة كالآتي :

$$(a_+)^{v+}(a_-) = (\gamma_+)^{v-} \left(\frac{m_+}{m^o}\right)^{v+} \left(\frac{m_-}{m^o}\right)^{v-} \qquad \dots(2)$$

حيـــث m_+ , m_- واتحـــاد معـــاملات الفعاليـــة ((γ_+) (γ_-)) يمكن تحديدها عمليًا في حين لا يمكـــن قيـــاس كـــل مـــن γ_+ , γ_- بـــسهولة على انفراد .

لذا ندخل كمية جديدة تعرف بمعدل معامل الفعالية الأيونيـــة $(\gamma_{\pm})$ activity coefficient mean ionic وللإلكتروليت $M_{v+}X_{v-}$.

تعطي $\gamma_{\pm}$ كما يلي :

$$(\gamma_{\pm})^{v_{+}+v_{-}} \equiv (\gamma_{+})^{v+}(\gamma_{-})^{v-} \quad \ldots (3)$$

فمثلاً لـــ $BaCl_2$ $\gamma_{\pm}$.

$$(\gamma_{\pm})^3 = (\gamma_{+})(\gamma_{-})^2$$

أو :

$$(\gamma_{\pm}) = (\gamma_{+})^{1/3}(\gamma_{-})^{2/3}$$

وإذا رمزنا للمجموع $v_{+} + v_{-}$ بـــ v فسوف تصبح معادلة (3) كالآتي :

$$(\gamma_{\pm})^{v} \equiv (\gamma_{+})^{v+}(\gamma_{-})^{v-} \quad \ldots (4)$$

والمعادلة (2) تظهر بالشكل التالي :

$$(a_{\pm})^{v+}(a_{-})^{v-} = (\gamma_{\pm})^{v}\left(\frac{m^{+}}{m^{+}}\right)^{v+}\left(\frac{m^{-}}{m^{o}}\right)^{v-} \quad \ldots (5)$$

والآن ما هي المولالية m_i لإلكتروليت i ؟

المولالية m_i تعطي بالمعادلة :

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} \quad \ldots (6)$$

حيث يحضر المحلول من إذابة n_i مول من الإلكتروليت في كتلة w_A من مذيب ما هي علاقة كل من m_{+} , m_{-} و m_i ؟

لتكن α تمثل الجزء من أيونات M^{z+} التي لا تتحد مع أيونـــات M^{z-} لتكوين الأزواج الأيونية . ومن ومعادلة (1) يتبين ما يلي :

١- في حالة عدم تكوين أزواج أيونية تصبح عدد مولات M^{z+} مـــساوية إلى $v_{+}n_i$.

٢- أما في حالة وجود أزواج أيونية فإن عدد مولات M^{z+} في المحلـــول (يرمز لها n_+) تعطي بـــ :

$$n_+ = \alpha\nu_+ n_i \qquad \ldots (7)$$

وعندئذ فإن جزءا من عـــدد المــولات الكلـــي $\nu_+ n_i$ لــــ M فـــي المحلول يظهر بشكل M^{z+} والجزء الآخـــر يظهـــر فـــي الأزواج الأيونيـــة $MX^{z+ + z-}$. وإذاً فعدد مولات الزوج الأيوني (الذي يرمز لهـــا بــــ n_{IP}) تعطي كما يلي :

$$n_{IP} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i - \alpha\nu_+ n_i = (1 - \alpha)\,\nu_+ n_i$$

٣- إن جزءا من عدد المولات الكلي $\nu_- n_i$ لـــ X في المحلول يظهر بـــشكل أيونات X^{z-} والجزء الآخر في الأزواج الأيونية . وعندئذ نستطيع أن نكتـــب عدد مولات Z^{z-} في المحلول (ونرمز لها بـــ n_-) كالآتي :

$$n_- = \nu_- n_i - n_{IP} = [\,\nu_- - (1 - \alpha)\,\nu_+\,]\,n_i \qquad \ldots (8)$$

وعند قسمة كل من معادلتي (7) و (8) على كتلـــة المـــذيب W_A نحصل على :

$$\frac{n_+}{W_A} = m_+ = \alpha\nu_+ \frac{n_i}{W_A} = \alpha\nu_- m_i \qquad \ldots (9)$$

$$\frac{n_-}{W_A} = m_- = [\,\nu_- -(1-\alpha)\nu_+\,]\frac{n_i}{W_A} = [\,\nu_- -(1-\alpha)\nu_+\,]m_i \qquad \ldots (10)$$

وإذا عوضـــنا عـــن m_- (مـــن معادلـــة (9)) وعـــن m_- (مـــن معادلة (10)) في معادلة (5) فسوف ينتج لنا :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = (\gamma_\pm)^{\nu}(\alpha\nu_+)^{\nu+}[\,\nu_- -(1-\alpha)^{\nu+}\,]^{\nu-}\left(\frac{m_i}{m^{o}}\right)^{\nu} \qquad \ldots (11)$$

وإذا افترضنا عدم تكوين أزواج أيونية (أي عدم حدوث اتحاد M^{z+} مع X^{z-}) فإن α سوف تساوي **1** وفي هذه الحالة تختزل المعادلة **(11)** إلـــى الصيغة التالية :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = (\gamma_\pm)^{\nu}(\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-}\left(\frac{m_i}{m^O}\right)^{\nu} \qquad \ldots(12)$$

وبطريقة مشابهة لمعادلة **(3)** نحدد $\nu_\pm$ كما يلي :

$$(\nu_\pm)^{\nu+ + \nu-} \equiv (\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-}$$

أو :

$$(\nu_\pm)^{\nu} \equiv (\nu_+)^{\nu+}(\nu_-)^{\nu-} \qquad \ldots(13)$$

وباستخدام هذه العلاقة يمكننا إعادة كتابة معادلة **(12)** بالشكل التالي :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = \left(\nu_\pm \gamma_\pm \frac{m_i}{m^O}\right)^{\nu} \quad \text{(حيث بعدم تكوين أزواج أيونية)} \qquad \ldots(14)$$

والآن نرجع لمعادلة الفعالية γ_i للإلكتروليت **i** بالمعادلة التالية :

$$\gamma_i \equiv (\nu_\pm)^{-1}(\alpha\nu_+)^{\nu+/\nu}[\nu_- - (1-\alpha)\nu_+]^{\nu-/\nu}\gamma_\pm \qquad \ldots(15)$$

وعند التعويض عن $\gamma_\pm$ من معادلة **(15)** في معادلة **(11)** سنحصل على :

$$(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-} = \left(\gamma_\pm \gamma_i \frac{m_i}{m^O}\right)^{\nu} \qquad \ldots(16)$$

ومما يلاحظ إنه في حالة عدم وجود الزوج الأيوني (حيث $\alpha = 1$) تأخذ المعادلة **(15)** الصيغة التالية : $\gamma_i = \gamma_\pm \quad \text{for } \alpha = 1$

الجزء (ب) : علاقة التغير في الطاقة الحرة المولارية القياســية لجــبس ΔG^o بالقوة الدافعة الكهربائية القياسية E^O_{cell} .

لنأخذ التفاعل التالي :

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

فعندما يخفض التفاعل كمية المادة **A** بمقدار $d\zeta$ فإنه سيقلل كمية المادة **B** ويزيد كل من المادتين **C** و **D** بنفس المقدار (أي بمقدار $d\zeta$) .

التغير في كمية المادة **A** : $- d\zeta$ (نقصان) .

التغير في كمية المادة **B** : $- d\zeta$ (نقصان) .

التغير في كمية المادة **C** : $+ d\zeta$ (زيادة) .

التغير في كمية المادة **D** : $+ d\zeta$ (زيادة) .

والسؤال المطروح هو : ما هو التغير في دالة جبس (**dG**) لنظام يحدث فيه التغير المذكور أعلاه ؟

الجواب هو أنه عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن التغير في **G** يمكن كتابته بدلالة الجهود الكيميائية (μ) والتغير في المقادير (**dn**) للمواد الموجودة في هذا النظام :

(وعند **T** و **p** ثابتين) $dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_C\, dn_C + \mu_D\, dn_D$

وعندئذ لمثالنا الحالي نكتب :

(عند **T** و **p** ثابتين) $dG = -\mu_A\, d\zeta - \mu_B\, d\zeta + \mu_C\, d\zeta + \mu_D\, d\zeta$.

أو :

$$\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} = -\mu_A - \mu_B + \mu_C + \mu_D$$

وبما أن :

$$\mu_A = \mu_A^O + RT\ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^O + RT\ln a_B$$

$$\mu_C = \mu_C^O + RT\ln a_C$$

$$\mu_D = \mu_D^O + RT\ln a_D$$

لذا تصبح معادلة (1) بالشكل التالي :

$$\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} \equiv \Delta G = -(\mu_A^o + RT\ln a_A) - (\mu_B^o + RT\ln a_B)$$

$$(\mu_C^o + RT\ln a_C) + (\mu_D^o + RT\ln a_D) \qquad \dots (2)$$

وعند التوازن $\left[\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p.T} = 0\right.$ حيث يكون $\left.\right]$ تصبح المعادلة أعلاه كالآتي :

$$-(\mu_C^o + \mu_D^o - \mu_A^o - \mu_B^o) = RT\ln\frac{a_C a_D}{a_A a_B} \qquad \dots (3)$$

حيث يشير الرمز السفلي e إلى حالة التوازن .

تعرف دالة جبس المولارية القياسية ΔG^o للتفاعل كالآتي :

$$\Delta G^o = G^o(\text{النواتج}) - G^o(\text{للمواد المتفاعلة}) = (\mu_C^o + \mu_D^o) - (\mu_A^o + \mu_B^o)$$

أما ثابت التوازن K لهذا التفاعل فيعطى بـــ :

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

عندئذ يعد استخدام هذين التعريفين تأخذ المعادلة (3) الصيغة التالية :

$$-\Delta G^o = RT\ln K \qquad \dots (4)$$

وندون أدناه جدولاً لقيم طاقات الحرة لتكوين المركبات والأيونات .

* * *

قيم مختارة للطاقات الحرة لتكوين المركبات والأيونات عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 جو .

Substance	G_f^o	substance	G_f^o
Ag^+ (aq)	77.111	OH^- (aq)	-157.30
Ag_2^0 (s)	-10.82	H_2O (g)	-228.596
AgCl (s)	-109.72	H_2O (ℓ)	-237.192
AgBr (s)	-95.939	I_2 (g)	19.4
Ba^{2+} (aq)	-560.7	HI (g)	1.30
$BaCl_2$ (s)	-810.9	Fe_2O_3 (s)	-741.0
$BaSO_4$ (s)	-1353	Fe_3O_4 (s)	-1014.
Br^- (aq)	-102.82	NO (g)	86.688
Br_2 (g)	3.14	NO_2 (g)	51.840
HBr (g)	-53.22	NO_3^- (aq)	-110.5
C (diamond	2.866	NH_3 (g)	-16.64
CO (g)	-137.27	NH_3 (aq)	-26.16
CO_2 (g)	-394.38	NH_4^+ (aq)	-79.50
CO_3^{2-} (aq)	-528.10	Na^+ (aq)	-261.87
CH_4 (g)	-50.79	NaOH (s)	577.0
HCO_3^- (aq)	-587.06	NaCl (s)	-384.03
CH_3OH (g)	-161.9	NaBr (s)	-517.6
C_2H_2 (g)	209.0	Na_2SO_4 (s)	-1266.8
C_2H_4 (g)	68.124	$Na_2SO_4 . 10H_2O$ (s)	-3643.97
C_2H_6 (g)	-32.89	Na_2CO_3 (s)	-1048.
C_3H_8 (g)	-23.49	S (g)	-851.9
C_6H_6 (g)	129.66	SO_2 (g)	182.3
Ca^{2+} (aq)	-533.04	SO_3 (g)	-300.4
Cl^- (aq)	-131.17	SO_4^{2-} (aq)	-370.4
F^- (aq)	-276.5	H_2S (g)	-741.99
HF (g)	-271.	H_2S (g)	-33.02
H^+ (aq)	0.00	H_2SO_4 (aq)	-741.99

الملحـــق (٥)

الجـــزء (أ) :

بعض الثوابت الفيزياوية Physical Constants

الوحدات	القيمة	الرمز	الثابت
$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$	8.3143	R	ثابت الغاز
$cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$	1.987		
$cm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$	82.06		
$dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$	0.08206		
$molecule\ mol^{-1}$	6.023×10^{23}	N	عدد أفوكادروا
$C\ (\ coulomb\ )\ mol^{-1}$	9.6487×10^{3}	F	ثابت فرداي
$J\ s$	6.6256×10^{-34}	h	ثابت بلانك
$J\ molecule^{-1}\ K^{-1}$	1.3805×10^{-23}	k	ثابت بولتزمان
ms^{-1}	2.9979×10^{8}	c	سرعة الضوء
C	1.602×10^{-19}	e	شحنة إلكترون
kg	$9.109 \times {}^{-31}$	m_e	كتلة إلكترون
$kg^{-1}\ m^{-3}\ s^{4}\ A^{2}$	8.8542×10^{-12}	ε_0	سماحية الفراغ
$N\ m^{2}\ kg^{-2}$	6.6720×10^{-11}	g	ثابت الحد الأرضي

الجزء (ب) :

some common conversion factors : بعض عوامل التحويل الشائعة

1 meter (m) = 10^2 centimeters (cm) = 10 decimeters (dm) = 10^{10} angstrom (A^o)	المسافة (length)
$1m^2 = 10^4\ cm^2 = 10^2\ dm^2 = 10^{20}\ A^{o2}$	(Area) المساحة
$1m^3 = 10^6\ cm^3 = 10^3\ dm^3 = 10^3$ liter	(volume) الحجم
1 Newton (N = kg ms^{-2}) = 1×10^5 (dyn (g cms^{-2})	(Force)
1J (kg $m^2\ s^{-2}$) الشغل و الطاقة (Work & Energy)	= 1 N m = 1×10^7 erg (dyncm = gcm^2s^{-2}) = 1 Volt Coulomb (VC) = 2.389×10^{-4} kcal = 2.2778×10^{-7} kilowatt hours (kW.hr)
1 kg m^{-3} = 10^{-3} kg dm^{-3} = 10^{-6} kg cm^{-3} = 10^{-3} g cm^{-3} = 10^{-3} kg $liter^{-1}$	(density) الكثافة
1 atmosphere (atm جو)	= 1.01325×10^5 N m^{-2} (pressure) = 1.01325×10^6 dyn cm^{-2} = 760 mm Hg

المراجـــــع

١- ((**أسس الكيمياء الفيزياء**)) أ. د. محمد مجدي واصــل – دار الفجـر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ م .

٢- ((**الكيمياء الحركية والكهربية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار النـــشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٣ .

٣- ((**أسس الكيمياء الغروية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيــل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٤- ((**أسس الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٥- ((**كيمياء البوليمرات**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجــر للنـــشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٦- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية**)) أ.د. محمد مجــدي واصـــل – مجموعة النيل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٧- ((**أسس الكيمياء الصناعية**)) أ.د. محمد مجدي واصـــل – دار الفجـــر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

٨- ((**كيمياء الحفز والسطوح**)) أ. د. محمد مجدي واصـــل – دار النـــشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٤ .

٩- ((**أساسيات الكيمياء العامة**)) د. سمير المـــدني – دار الفجـــر للنبـــشر والتوزيع –١٩٩٧ م .

١٠- ((**مبادئ الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١١- ((**تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية**)) أ.د.محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١٢- ((**أسس الكيمياء غير العضوية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

١٣- ((**أسس الكيمياء الإشعاعية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٤- ((**أسس الكيمياء الكهربية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٥- ((**أساسيات الكيمياء الفيزيائية العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الدار العالمية للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٦- ((**الحرارة والديناميكا الحرارية**)) مارك د. زيمانكسي – دار ماكجروهيل للنشر ١٩٨١ .

١٧ ((**أسس كيمياء السطوح**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٨- ((**مبادئ الكيمياء الحفزية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٩- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٠- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢١- ((**التجارب العملية في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. حسن بن محمد السويدان – النشر العلمي والمطابع – جامعة الملك سعود ٢٠٠٦ .

٢٢- ((**أسس الكيمياء الحركية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٣- ((**الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة ابن سينا للطبع والنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٤- ((**أساسيات كيمياء العناصر**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٥- ((**قاموس المصطلحات الكيميائية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

المحتويـــــات

* * *